

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA APLICADA**



**PROCESOS DE MIGRACIÓN DE CONTAMINANTES**  
**ASOCIADOS A COLOIDES EN UN ALMACENAMIENTO**  
**GEOLÓGICO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

**NAIROBY ALBARRAN CASTRO**

**Memoria para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química**

**Dirigida por: DRA. TIZIANA MISSANA**

**Tutor: PROF. JOSÉ ANTONIO CASAS DE PEDRO**

**Diciembre 2010**

# ÍNDICE

<i>Resumen</i> .....	1
<b>1. Introducción</b> .....	<b>3</b>
1.1. Objetivos del estudio presentado en la memoria.....	3
1.2. Almacenamiento geológico profundo: confinamiento de residuos radiactivos de alta actividad.....	4
1.3. Coloides y transporte de contaminantes en el entorno de un Almacenamiento Geológico Profundo.....	7
1.4. Laboratorio Subterráneo del Grimsel Test Site (Suiza).....	11
1.5. Organización de la memoria.....	17
1.6. Bibliografía.....	19
<b>2. Sistemas coloidales y transporte en fractura: fundamentos de teoría</b> .....	<b>25</b>
2.1. Introducción.....	25
2.2. Carga eléctrica.....	26
2.2.1. La doble capa eléctrica y el potencial zeta ( $\zeta$ ).....	26
2.3. Mecanismos de transporte de los coloides.....	30
2.4. Procesos de retención/filtración de coloides durante su transporte.....	32
2.5. Bentonita.....	34
2.5.1. Estructura de la montmorillonita.....	36
2.6. Transporte de radionucleidos y coloides en un medio fracturado.....	39
2.6.1. Definición del sistema y análisis matemático del transporte de un RN en presencia de coloides.....	42
2.7. Bibliografía.....	48
<b>3. Técnicas de caracterización de coloides</b> .....	<b>53</b>

3.1.	Introducción.....	53
3.2.	Determinación del tamaño de los coloides.....	56
3.2.1.	Espectrometría de correlación fotónica (Photon Correlation Spectroscopy, PCS).....	56
	<i>Fundamentos teóricos</i> .....	56
	<i>Principio de operación y características técnicas de los equipos de PCS</i> .....	60
3.2.2.	Contaje individual de partículas (Single Particle Counting, SPC).....	63
	<i>Fundamentos teóricos</i> .....	63
	<i>Principio de operación y características técnicas del equipo SPC</i> ....	64
3.2.3.	Detección de ruptura inducida por láser (Laser Induced Breakdown Detection, LIBD).....	67
	<i>Fundamentos teóricos</i> .....	67
	<i>Principio de operación y características técnicas del equipo LIBD</i> ....	70
3.3.	Determinación de la concentración de los coloides.....	72
3.3.1.	Concentración de coloides por PCS.....	72
3.3.2.	Concentración de coloides por LIBD.....	74
3.3.3.	Concentración de coloides por medida de elementos traza.....	75
3.3.4.	Concentración de coloides por medidas de turbidez.....	77
3.4.	Carga superficial.....	78
3.4.1.	Medidas de carga superficial: microelectroforesis y determinación del potencial zeta ( $\zeta$ ).....	78
	<i>Fundamentos teóricos</i> .....	78
	<i>Principio de operación y características técnicas del equipo de medidas de Potencial <math>\zeta</math></i> .....	81
3.5.	Morfología.....	83
3.6.	Bibliografía.....	84
<b>4.</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>87</b>
4.1.	Introducción.....	87

4.2.	Bentonita FEBEX.....	88
4.2.1.	Homoionización de la bentonita FEBEX.....	90
4.3.	Coloides.....	90
4.3.1.	Coloides de bentonita.....	90
4.3.2.	Coloides de oro.....	93
4.3.3.	Coloides de látex.....	94
4.4.	Granito.....	95
4.5.	Soluciones acuosas.....	98
4.6.	Radionucleidos.....	100
4.6.1.	Tritio.....	100
4.6.2.	Uranio.....	100
4.6.3.	Cesio.....	101
4.6.4.	Estroncio.....	101
4.7.	Bibliografía.....	102
<b>5.</b>	<b>Metodología para ensayos de generación de coloides y transporte en fractura.....</b>	<b>105</b>
5.1.	Introducción.....	105
5.2.	Ensayos de generación de coloides de bentonita.....	106
5.2.1.	Generación de coloides de bentonita en condiciones estáticas.....	107
5.2.2.	Generación de coloides en condiciones dinámicas.....	110
5.2.3.	Análisis realizados a las muestras de los ensayos de generación.....	111
5.3.	Ensayos de transporte en fractura.....	113
5.3.1.	Montaje experimental de las columnas y metodología de ensayo.....	113
5.3.2.	Caracterización hidrodinámica de las columnas.....	116
5.3.3.	Ensayos de transporte con coloides.....	117
5.3.4.	Ensayos de transporte con radionucleidos en presencia y ausencia de coloides de bentonita.....	120
	<i>Transporte de radionucleidos.....</i>	120



<i>Transporte de radionucleidos en presencia de coloides de bentonita</i>	121
5.3.6. Ensayos de adsorción.....	121
5.4. Bibliografía.....	122
<b>6. Ensayos de generación de coloides de bentonita: Resultados.....</b>	<b>123</b>
6.1. Introducción.....	123
6.2. Generación de coloides de bentonita en condiciones estáticas.....	125
6.2.1. Efectos del complejo de cambio de la arcilla y del electrolito de contacto.	127
<i>Bentonita FEBEX</i> .....	127
<i>Bentonita Na-FEBEX y Ca-FEBEX</i> .....	129
6.2.2. Efecto de la superficie de contacto.....	129
6.2.3. Efecto de la relación sólido/líquido.....	130
6.2.4. Concentración de coloides: medidas de PCS y análisis del aluminio.....	131
6.2.5. Estudio de las distribuciones de tamaño de los coloides generados.....	132
6.2.6. Estudio de microscopía.....	135
6.3. Generación de coloides en un sistema dinámico.....	137
6.3.1. Concentración de coloides generados a un flujo de 20 mL/día.....	137
6.3.2. Concentración de coloides generados a un flujo de 595 mL/día.....	140
6.3.3. Estudio de las distribuciones de tamaño de los coloides.....	141
6.3.4. Estudio de microscopía.....	145
6.4. Análisis de los procesos de interacción bentonita/solución.....	147
6.4.1. Celdas de generación en condiciones estáticas.....	147
6.4.2. Celdas de generación en condiciones dinámicas.....	149
6.5. Discusión.....	151
6.6. Resumen y Conclusiones del Capítulo.....	158
6.7. Bibliografía.....	159
<b>7. Transporte de coloides en fractura: Resultados.....</b>	<b>161</b>

7.1.	Introducción.....	161
7.2.	Caracterización hidrodinámica de las columnas.....	162
7.3.	Transporte de coloides.....	165
7.3.1.	Análisis del efecto de la velocidad del agua.....	167
	<i>Ensayos con coloides de látex</i> .....	168
	<i>Ensayos con coloides de oro</i> .....	170
	<i>Ensayos con coloides de bentonita</i> .....	172
7.3.2.	Estudio del efecto del tamaño coloidal.....	174
	<i>Ensayos con coloides de oro: 40 y 100 nm</i> .....	175
	<i>Ensayos con coloides de látex: 30, 115 y 500 nm</i> .....	176
7.3.3.	Estudio del efecto de la concentración de los coloides.....	178
	<i>Ensayos con coloides de látex</i> .....	178
	<i>Ensayos con coloides de bentonita</i> .....	179
7.4.	Estudios del efecto de la carga electrostática de la superficie de la fractura.....	180
7.4.1.	Retención de coloides de bentonita en “el caso electrostáticamente favorable”.....	180
7.4.2.	Retención de coloides de bentonita en “el caso electrostáticamente no favorable”: análisis post-mortem.....	181
	<i>Coloides fluorescentes</i> .....	181
	<i>Coloides de bentonita</i> .....	184
7.5.	Discusión.....	186
	<i>Factores de retardo</i> .....	186
	<i>Retención de coloides en la fractura</i> .....	190
7.6.	Resumen y Conclusiones del Capítulo.....	196
7.7.	Bibliografía.....	197
8.	<b>Generación de coloides en condiciones reales - experimento <i>in-situ</i>: Resultados.....</b>	<b>201</b>

8.1.	Introducción.....	201
8.2	Características de las muestras tomadas in-situ en el GTS.....	203
8.3.	Análisis de los coloides.....	207
8.3.1.	Caracterización de las partículas coloidales.....	208
	<i>Carga, tamaño y concentración.....</i>	208
	<i>Elementos traza y otros análisis químicos.....</i>	212
8.4	Discusión.....	218
8.5.	Resumen y Conclusiones del Capítulo.....	220
8.6.	Bibliografía.....	221
<b>9.</b>	<b>Migración de Radionucleidos y Coloides en Fractura: Resultados</b>	<b>223</b>
9.1.	Introducción.....	223
9.2.	Migración de radionucleidos.....	225
9.2.1.	Migración del uranio.....	226
9.2.2.	Migración del cesio.....	229
9.2.3.	Estroncio.....	230
9.3.	Estudios de sorción de los RN en el granito de Grimsel.....	231
9.4.	Migración de RN en presencia de coloides de bentonita.....	233
9.4.1.	Migración del uranio en presencia de coloides de bentonita.....	235
9.4.2.	Migración del cesio en presencia de coloides de bentonita.....	239
9.4.3.	Migración del estroncio en presencia de coloides de bentonita.....	242
9.5.	Discusión.....	244
9.6.	Resumen y Conclusiones del Capítulo.....	246
9.7.	Bibliografía.....	246
<b>10.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>250</b>

# Resumen

---

El almacenamiento geológico profundo (AGP) se considera actualmente la opción más viable para el almacenamiento *definitivo* de residuos radiactivos de alta actividad. Para garantizar la seguridad a largo plazo de un AGP, es necesario estudiar el funcionamiento de todos sus componentes y valorar de forma cuantitativa el posible impacto de un escape accidental de los radionucleidos almacenados.

En las últimas décadas se han descrito numerosos estudios que han evidenciado como la presencia de partículas de tamaño coloidal, *coloides*, puede favorecer el transporte de contaminantes en las aguas subterráneas. De hecho, en determinadas condiciones, los coloides pueden moverse a la misma velocidad, o incluso más rápido que el agua y los contaminantes adsorbidos en ellos podrían tener el mismo destino.

Por consiguiente, valorar el papel de los coloides en la migración de los radionucleidos en un AGP es importante. Este análisis es aun más relevante en un AGP en roca cristalina, por la existencia de fracturas que pueden facilitar el transporte de los coloides.

En la evaluación del comportamiento de un AGP en granito, se pueden despreciar los coloides naturales, debido a su baja concentración; por otra parte los coloides generados desde la barrera de bentonita podrían jugar un papel importante. Sin embargo, al día de hoy, existen muy pocos datos obtenidos en condiciones realistas para cuantificar la generación de coloides de bentonita en un AGP y valorar su movilidad.

La falta de datos experimentales obtenidos en condiciones relevantes se reconoce como la principal limitación al desarrollo de modelos que puedan predecir el papel real de los coloides en la migración de los radionucleidos.

En este estudio, se define un escenario en las que las condiciones geoquímicas favorecerían, en principio, la estabilidad y la movilidad de los coloides de bentonita. En este escenario se valora la influencia de diferentes parámetros en la generación de los coloides desde la bentonita compactada (densidad de la arcilla, complejo de cambio, composición química del agua, velocidad del agua en la superficie de la arcilla).

---

Los ensayos de laboratorio han permitido determinar, en distintas condiciones experimentales, la masa de arcilla que puede desprenderse en forma coloidal y aportan, por primera vez, datos cuantitativos que se pueden utilizar en los modelos de evaluación del comportamiento de un AGP.

Adicionalmente, los resultados obtenidos en laboratorio en condiciones experimentales controladas, han permitido interpretar datos de generación de coloides de bentonita obtenidos *in-situ* en el único experimento a escala real que simula un AGP en granito, localizado en la galería FEBEX del laboratorio subterráneo del Grimsel Test Site (Suiza) y en funcionamiento desde el 1996.

En este trabajo, también se ha analizado el transporte de distintos coloides, y en particular de los coloides de bentonita, en fracturas de granito manteniendo la condiciones químicas que garantizan su estabilidad (aguas de baja fuerza iónica y pH neutro-alcálico) y que, además proporcionan, tanto a los coloides como a la superficie del granito, una carga negativa.

Debido a la repulsión electrostática que se genera entre coloides y roca, estas condiciones son más interesantes porque, en principio, harían los coloides más móviles en el medio. Se ha intentado realizar estos experimentos en las condiciones hidrodinámicas más próximas a las que se esperan en un AGP, utilizando flujos de aguas lo más bajos posibles, con el objetivo de obtener datos realistas, sobre la movilidad y filtración de los coloides.

Finalmente, manteniendo estas condiciones hidrodinámicas, se ha analizado el transporte en fractura de uranio, cesio y estroncio para evidenciar los efectos más importantes de la presencia de los coloides de bentonita en su migración.

Se ha observado claramente como, al aumentar los tiempos de residencia en las fracturas, aumenta la retención de los coloides en la superficie de la roca y disminuye la fracción de coloides que se desplaza sin retardo, a pesar de las condiciones electrostáticamente no favorables a la retención.

Globalmente, los coloides retenidos en el medio afectan más al transporte de los tres radionucleidos analizados que la fracción móvil, siendo este un resultado muy relevante para la evaluación de la relativa importancia de los coloides de bentonita en las condiciones esperadas en un AGP.

# Capítulo 1

---

## Introducción

### 1.1. Objetivos del estudio presentado en la memoria.

El objetivo principal del estudio presentado en esta memoria es el análisis de la influencia de los coloides de bentonita en la migración de los radionucleidos en un almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos emplazado en roca cristalina. Se quiere proporcionar datos cuantitativos, obtenidos en condiciones realistas, para contribuir al desarrollo de modelos matemáticos que puedan predecir el transporte de radionucleidos en presencia de coloides en el AGP.

Con esta finalidad los objetivos específicos propuestos son:

- Determinar las condiciones que más afectan la generación de coloides desde la barrera de bentonita compactada.
- Aportar datos experimentales cuantitativos obtenidos tanto en laboratorio, como *in-situ*, para estimar la generación de coloides de bentonita en condiciones lo más próximas posibles a las que se esperan en un AGP en granito.
- Analizar el transporte de distintos tipos de coloides en un medio granítico fracturado, en función de distintos parámetros como: la velocidad del agua en la fractura, el espesor de la fractura, el tamaño de partícula y la carga superficial. Se hace especial hincapié en los coloides de bentonita para evaluar su movilidad en las bajas condiciones de flujo esperadas en un AGP.

- Analizar el efecto de la presencia de coloides de bentonita en la migración en fractura de tres importantes radionucleidos: uranio, cesio y estroncio.
- Valorar la (ir)reversibilidad de la adsorción de los RN en los coloides de bentonita durante el transporte en la fractura.

## **1.2. Almacenamiento geológico profundo: confinamiento de residuos radiactivos de alta actividad.**

Actualmente, existen un gran número de actividades que implican el uso de isótopos radiactivos: generación de energía eléctrica, industria química, tratamientos médicos, investigación científica. Todas estas actividades generan residuos radiactivos que deben ser aislados para que sus radiaciones ionizantes no representen un peligro para la salud pública.

En España, ENRESA es la empresa pública responsable de la gestión de todos los residuos radiactivos generados. Los residuos se pueden clasificar y gestionar de acuerdo a sus características principales en: residuos de Muy Baja Actividad (RBBA) con actividad específica ( $< 100 \text{ Bq/g}$ ), Residuos de Baja y Media Actividad (RBMA) con periodo de semidesintegración menor a 30 años y residuos de Alta Actividad (RRAA). Los RRAA son aquellos que contienen isótopos radiactivos con periodos de desintegración superiores a 30 años, pueden ser activos durante miles o decenas de miles de años y suelen ser emisores de calor y (ENRESA, 2009).

Los RRAA están constituidos, casi en su totalidad, por el combustible gastado de las centrales nucleares y por los residuos de media actividad (RMA) que, por su contenido en emisores alfa y su larga vida, no son susceptibles de ser gestionados como RBMA. Se considera que España, existe un volumen de RRAA para gestionar de aproximadamente  $128000 \text{ m}^3$  (ENRESA, 2009).

En una pastilla cerámica de combustible gastado de  $\text{UO}_2$  proveniente de una central nuclear, un 95 % de la masa del residuo es óxido de uranio, un 3.5 % son productos de activación y de fisión y aproximadamente un 1% son actínidos y descendientes. La mayoría de los radionucleidos se encuentran dentro de la propia matriz del  $\text{UO}_2$ . Por lo tanto, su potencial liberación estará controlada principalmente por la solubilidad de dicha matriz (Astudillo, 2001).

La emisión de radiactividad de los residuos dependerá de la vida media de cada radionucleido (RN). Se estima que en un periodo de 200 años la emisión de radiactividad de los residuos será fundamentalmente debida productos de fisión

emisores  $\beta$  y  $\gamma$  como el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{137}\text{Cs}$ . Para tiempos mayores, los actínidos ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) serán los encargados de emitir radiación  $\alpha$  y transcurridos 100000 años el contenido radiactivo residual será constante y debido al  $\text{U}$ ,  $\text{Np}$  y  $\text{Pu}$ .

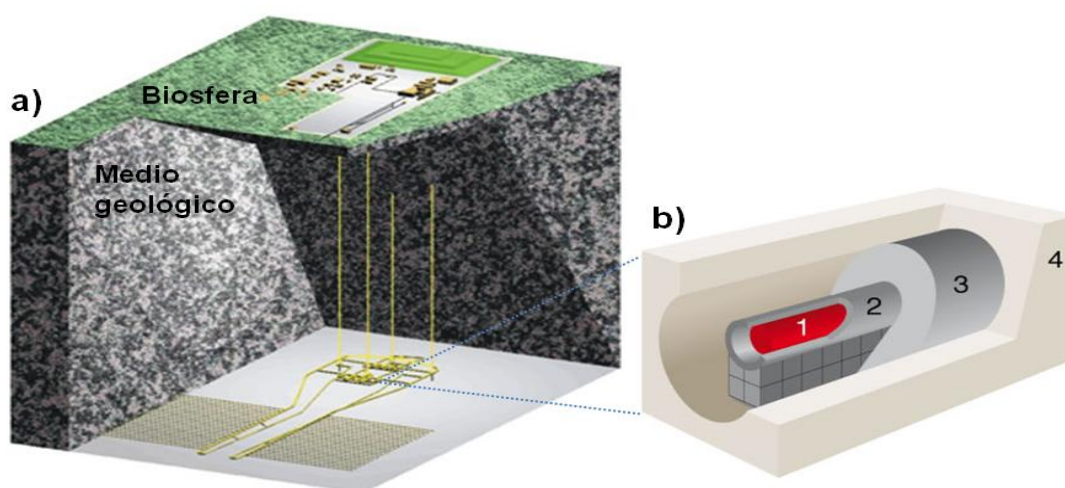
Actualmente, en España, la opción propuesta para almacenar los RRAA es el Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC) (ENRESA, 2009b), autorizado para un periodo de 60 años, aunque está diseñado para 100 y cuya localización está aún por determinar.

La opción definitiva de almacenamiento, internacionalmente más aceptada para la gestión final de los RRAA, debido a su seguridad y viabilidad es el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP).

Su función es aislar los residuos de la biosfera durante miles e incluso millones de años hasta que su actividad haya decaído a niveles inocuos para la salud pública. El AGP es un sistema multi-barrera, constituido por barreras artificiales, emplazado en una formación geológica (la barrera natural) a gran profundidad ( $\sim 500$  m). Todas las barreras deben poseer baja permeabilidad para evitar que el agua, principal vehículo de los contaminantes, llegue a los residuos radiactivos (Astudillo, 2001).

La Figura 1.1 muestra un esquema del concepto de almacenamiento geológico profundo. La Figura 1.1a muestra un esquema general del emplazamiento en el medio geológico y la Figura 1.1b muestra un detalle de las barreras de ingeniería.

Las barreras artificiales o de ingeniería están conformadas por:



**Figura 1. 1. Esquema del sistema multi-barrera que conforma un AGP. a) Localización de los residuos en una formación geológica granítica; b) proyección de la disposición de los residuos (1): residuos radiactivos, (2): contenedor metálico, (3) bentonita compactada, (4) roca almacén.**



a) La forma química del propio combustible gastado (Figura 1.1b, (1)): la pastilla de  $\text{UO}_2$  presenta resistencia a la corrosión y muy baja solubilidad, así que en principio la liberación de RN es muy difícil. Además se encuentran recubiertas por vainas de zircaloy, que también son resistentes a la corrosión y a altas temperaturas.

b) El contenedor metálico para el encapsulamiento de los residuos (Figura 1.1b (2)). Los contenedores deben ser resistentes a la corrosión para retardar la llegada de agua al combustible, deben tener buenas propiedades mecánicas, soportar altas temperatura y estar hechos de materiales que disipen bastante bien el calor, en tal sentido, los materiales metálicos con aleaciones de acero al carbono son una buena opción. Una ruptura en los contenedores podría desencadenar la migración de los RN hacia la biósfera.

c) La barrera de relleno y sellado entre los contenedores y la barrera geológica (Figura 1.1b (3)). Esta barrera debe proporcionar una baja permeabilidad para reducir la percolación del agua hacia el contenedor y disminuir el eventual transporte de los contaminantes. Debe tener suficiente conductividad térmica para prevenir la generación de gradientes térmicos excesivos y contribuir a la disipación del calor generado, así como resistencia mecánica para soportar el peso del contenedor. Debe también tener un comportamiento plástico para prevenir la formación de fisuras como consecuencia de la tensión mecánica del emplazamiento y del potencial del hinchamiento, favoreciendo el auto-sellado de los espacios vacíos existente.

Además, debe poseer alta capacidad para la adsorción de los radionucleidos que contribuiría a su retención, en el caso de su liberación del contenedor.

Las arcillas bentoníticas cumplen ampliamente con todas las características mencionadas anteriormente, por lo tanto suelen considerarse como potencial material de sellado en un AGP (Pusch, 1992). Una descripción más detallada de las propiedades que hacen idónea a la bentonita para tal fin se realizará en el Capítulo 2.

La última barrera, la roca huésped del AGP, será la formación geológica donde se ubica el repositorio (Figura 1.1a), que debe garantizar al sistema condiciones de estabilidad hidráulicas, mecánicas, geoquímicas y tectónicas a largo plazo. También, debe tener baja permeabilidad y gradiente hidráulico. Entre las formaciones geológicas que cumplen estos requisitos se encuentran: los macizos graníticos, las formaciones arcillosas y los domos de sal.

En un AGP, el conjunto formado por las barreras de ingeniería y la roca almacén alterada por la excavación se denomina como *campo cercano* del

almacenamiento y la zona de la barrera geológica no perturbada constituye el *campo lejano*.

En la evaluación de la seguridad a largo plazo del repositorio es necesario el estudio de todos los posibles procesos que pueden contribuir a la migración de los radionucleidos hacia la biosfera.

La migración de los RN será diferente en cada barrera del AGP y por tanto, los estudios de las diferentes barreras, deben contribuir al desarrollo de modelos predictivos de la migración de RN en el sistema.

En particular, existen muchos estudios que han demostrado la potencial importancia de los coloides en facilitar la migración de contaminantes en las aguas subterráneas (Degueldre *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 1987; Lieser *et al.*, 1990; McCarthy y Zachara, 1989; McCarthy y Degueldre, 1993). Por lo tanto, es necesario entender bajo qué condiciones, la presencia de partículas coloidales en un AGP facilitaría la migración de los radionucleidos. Es de especial interés efectuar estos estudios en un AGP en granito porque la presencia de fracturas puede facilitar la migración de los coloides.

### **1.3. Coloides y transporte de contaminantes en el entorno de un Almacenamiento Geológico Profundo.**

Los coloides son partículas suspendidas en un fluido con tamaño entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$  (Stumm y Morgan, 1996), y que, han ganado mucha atención durante los últimos años debido a su potencial aportación al transporte de contaminantes que serían poco móviles como solutos como son, por ejemplo, algunos metales pesados y los actínidos. Al formar fases coloidales o al adsorberse sobre ellas, estos contaminantes pueden migrar largas distancias, como mostraron Kersting *et al.* (1999) en un estudio realizado en el Nevada Test Site (EEUU), y Novikov *et al.* (2006) en un estudio realizado en Mayak (Rusia), donde se encuentra una planta de reprocesamiento de combustible nuclear. En estos estudios se observó la migración, a lo largo de kilómetros, del plutonio, que es un elemento de muy baja solubilidad y se atribuyó al transporte de fases coloidales naturales presentes en las aguas.

Los primeros estudios relacionados con coloides en el marco de los AGP en granito, tenían como objetivo la caracterización y cuantificación de las partículas coloidales naturales. Degueldre *et al.*, 1989, 1996a, 1996b; Laaksoharju, 1990; Nilsson *et al.*, 2008; Turrero, 1995; Vilks *et al.*, 1991; Vilks y Bachinski, 1996, estudiaron con

mucho detalle los coloides presentes en las aguas de los macizos graníticos. En particular, se observó que las aguas graníticas presentan concentraciones de coloides bastante bajas (<1 ppm) y se concluyó, por lo tanto, que el efecto de la presencia de coloides naturales en el campo lejano de un AGP sobre la migración de los radionucleidos no sería muy relevante.

Sin embargo, los coloides generados en el campo cercano y en particular los coloides de bentonita si pueden representar un elemento importante a considerar. Por esta razón, en los últimos años se han realizado numerosos estudios para evaluar su potencial importancia en un AGP (Alonso *et al.*, 2006; Honeyman, 2001; Geckeis *et al.*, 2004; Kurosawa y Ueta, 2001; Missana *et al.*, 2008a; Möri *et al.*, 2003; Schäfer *et al.*, 2004; Vilks *et al.*, 2008). En general, para determinar si los coloides tienen o no un papel relevante en el transporte de los radionucleidos hay que establecer los factores que influyen en su existencia o posible formación, así como en su estabilidad y movilización. También es necesario estudiar sus interacciones con los radionucleidos de interés. Básicamente, estos conceptos se representan en el diagrama de Miller *et al.* (2000) presentado en la Figura 1.2.

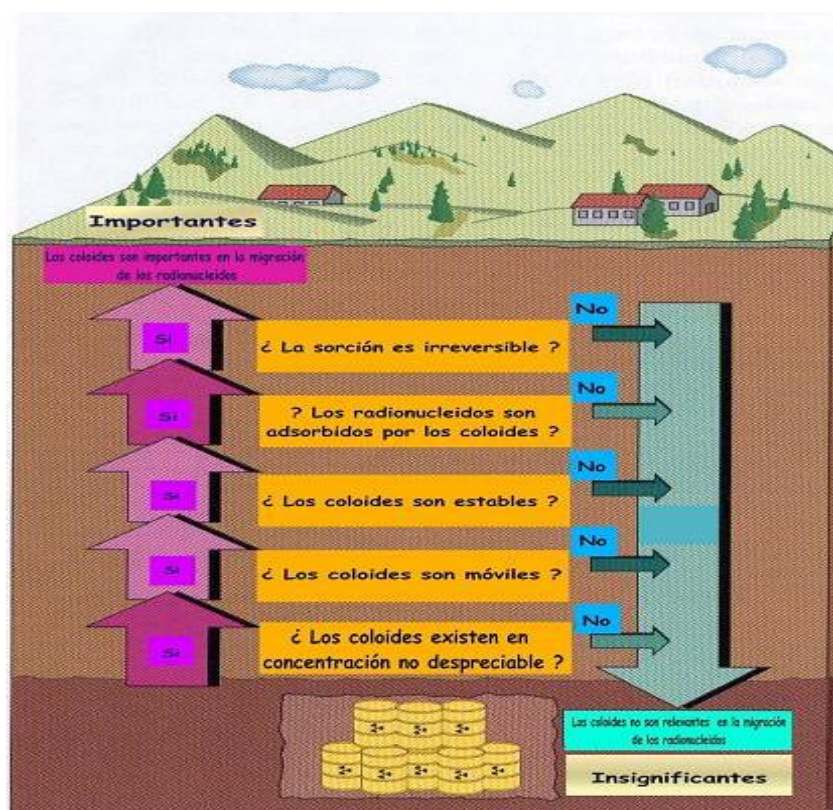
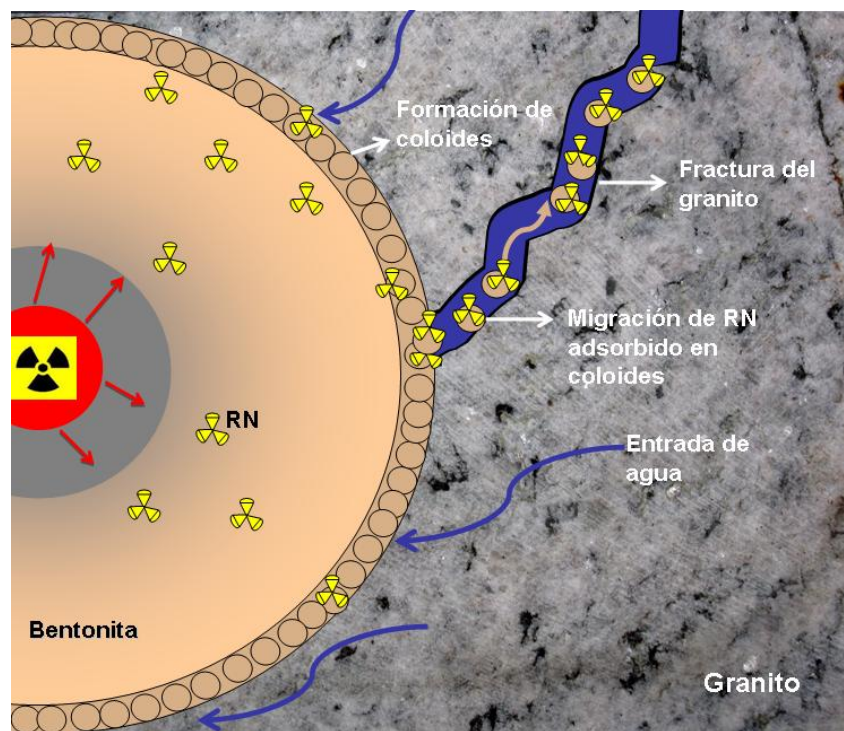


Figura 1.2. Diagrama esquemático de las condiciones que deben cumplir los coloides para que sean relevantes en el transporte de RN en un AGP extraído de Miller *et al.* (2000).

Para saber si los coloides pueden ser importantes en el transporte de los radionucleidos hay que contestar positivamente a todas las preguntas del diagrama. Así que los coloides deben existir en concentraciones no despreciables, ser estables y adsorber de forma irreversible los radionucleidos.

Los procesos mediante los cuales los coloides de bentonita podrían ser relevantes para el transporte de RN en un AGP, se representan mediante el esquema de la Figura 1.3. La llegada del agua subterránea a la barrera de bentonita produce la hidratación e hinchamiento de la arcilla y la formación de un gel superficial que puede llegar a generar coloides. Estos coloides son muy estables a baja fuerza iónica y pH neutros-alcalinos (Missana *et al.*, 2003) y que además tienen una buena capacidad de adsorber los radionucleidos, como muestran numerosos estudios experimentales (Missana y García-Gutiérrez, 2007, Missana *et al.*, 2008b; Lijima *et al.*, 2008; Lu y Mason, 2001). El análisis de la irreversibilidad de la adsorción es un tema más complejo y que depende de factores cinéticos (Lu *et al.*, 1998; Missana *et al.*, 2004; O'Melia, 1990). La existencia de fracturas en la roca almacén podría facilitar la migración de los coloides y los radionucleidos adsorbidos en ellos.



**Figura 1.3. Esquema del escenario considerado en este estudio: formación de coloides de bentonita y migración en las fracturas.**

Un problema fundamental es saber *cuántos* coloides puede generar una bentonita compactada en un AGP, o sea la determinación del término fuente de los coloides de bentonita.

Esto es importante no solo por su potencial efecto en el transporte de los radionucleidos, sino también para valorar la integridad de la misma barrera de bentonita a largo plazo (Baik *et al.*, 2007; Grindrod *et al.*, 1999; Liu y Neretnieks, 2006; Lui *et al.*, 2009; Pusch, 1999)

Diferentes estudios se han dedicado al análisis de la generación de coloides de bentonita usando arcilla dispersada en distintas soluciones (Lagaly y Ziesmer, 2003; Kaufhold y Dohrman, 2008) o bien desde bentonitas compactadas pero no confinadas (Bessho y Degueudre, 2009; Degueudre *et al.*, 2009; García-García *et al.*, 2009)

Los estudios efectuados con bentonita compactada y confinada, así como estaría presente en un AGP, son bastante más escasos (Alonso *et al.*, 2007; Baik *et al.*, 2007; Missana *et al.*, 2003; Seher *et al.*, 2008) y no aportan datos cuantitativos para distintas condiciones geoquímicas, datos que son fundamentales para los modelos de transporte.

Aparte de los estudios de laboratorio, llevados a cabo en condiciones controladas, se ha podido analizar la generación de coloides de bentonita *in-situ*, en la galería FEBEX del laboratorio subterráneo del Grimsel Test Site (Suiza), que se describirá en el apartado 1.4. Los resultados obtenidos en laboratorio han sido de fundamental importancia para analizar los resultados obtenidos *in-situ*.

Anteriormente, los estudios realizados *in-situ* tenían como mayor objetivo valorar la movilidad de los coloides en la fracturas de una roca cristalina.

Citamos como ejemplo de estudios relacionados con la problemática de los coloides el proyecto CRR (Colloid and Radionuclide Retardation) (Missana y Geckeis Eds, 2006; Möri, 2004; Smith *et al.*, 2006) que contó con la participación del CIEMAT y muchas otras organizaciones internacionales: NAGRA (Suiza), ANDRA (Francia), ENRESA (España), FZK (Alemania), JAEA (Japón) y SANDIA (EEUU).

En este proyecto, Geckeis *et al.* (2004) y Möri *et al.* (2003) mostraron que los coloides de bentonita se pueden mover en el agua sin retardo y sufrir apenas filtración en su migración en las fracturas. Este resultado despertó aún más el interés sobre los coloides de bentonita.

Lo que se reconoció al final del experimento CRR fue que las condiciones de flujo (600 mL/h) utilizadas no son totalmente representativas del sistema natural, y que

era por lo tanto necesario evaluar el comportamiento de estos los coloides en condiciones más realistas.

Estudios previos de laboratorio realizados por Kuno y Sasamoto, (2009), Missana *et al.* (2008a), Schäfer *et al.* (2004), Vilks y Bachinsky (1996); Vilks y Baik (2001); Vilks *et al.* (2008) acerca del transporte de coloides de bentonita en fractura de granito en condiciones de flujos más bajos, mostraron que, aunque los coloides puedan moverse sin retardo, una fracción (más o menos grande) puede retenerse en el medio. En general, la cuantificación de este efecto no fue clara y las causas no se estudiaron de forma sistemática.

Finalmente, el efecto de los coloides de bentonita en la migración de radionucleidos fue estudiada, por ejemplo, por Missana *et al.* (2008a) y Schäfer *et al.* (2004) con elementos como el plutonio, el uranio, el europio y el americio, mientras que Vilks y Baik (2001) compararon la migración de un RN de alta capacidad de sorción (Am) con un elemento de moderada sorción como el estroncio.

En este trabajo se analizará el efecto de los coloides de bentonita en la migración del uranio, del cesio y del estroncio, cuya adsorción en los coloides de bentonita es moderada, en condiciones de flujo de agua lo más próximas posible a las existentes en el medio real. Estas son las condiciones que permiten realmente valorar el papel de los coloides de bentonita en un AGP.

La medida en paralelo de las concentraciones de coloides y RN eluidos, realizada en este estudio, es muy útil para establecer si la adsorción de los radionucleidos es o no reversible.

## **1.4. Laboratorio Subterráneo del Grimsel Test Site (Suiza).**

El laboratorio subterráneo del Grimsel Test Site (GTS) está localizado en los Alpes suizos a 1730 metros de altitud y a 450 metros de profundidad en el macizo granítico Aare. En la Figura 1.4 se muestra una imagen de la ubicación del GTS. En este laboratorio, propiedad de NAGRA (la empresa nacional suiza de gestión de residuos radioactivos) se han realizado, durante más de dos décadas, diferentes experimentos para los estudios relacionados con el AGP en roca cristalina, incluyendo, a veces, el uso de radionucleidos. Un esquema del GTS y la distribución de diferentes ensayos en el túnel se pueden ver en la Figura 1.5.





Figura 1.4. Localización del GTS en los Alpes suizos, (1) Grimsel Test Site, (2) Rättrichsbodensee, (3) Grimselsee (4) Juchlistock.

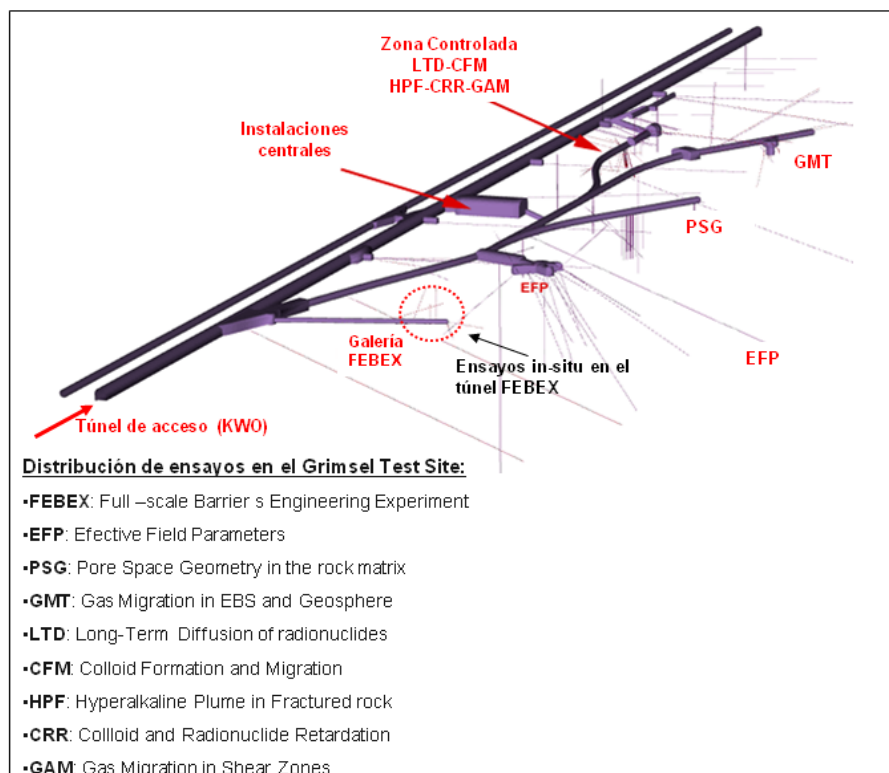


Figura 1. 5. Distribución de distintos experimentos que se llevan a cabo en el GTS. Se indica la localización de la galería FEBEX en el túnel GTS.

Más información sobre la actividad experimental llevada a cabo en el GTS y los numerosos proyectos allí desarrollados se puede encontrar en [www.grimself.com](http://www.grimself.com). Entre estos proyectos, se encuentra el proyecto FEBEX (Full Scale Engineered Barriers EXperiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline rocks) (Huertas *et al.*, 2000), financiado por ENRESA y la Comunidad Europea durante 8 años.

El objetivo del proyecto FEBEX era estudiar el comportamiento termo-hidromecánico y termo-hidro-geoquímico de la barrera de bentonita, en un AGP emplazado en roca cristalina en condiciones reales (Huertas *et al.*, 2000). Se utilizó un calentador para simular el calor producido por los residuos y la hidratación de la bentonita la proporcionó el agua subterránea de forma natural. El experimento se basó en el concepto español de almacenamiento geológico profundo en roca cristalina, donde las cápsulas con el residuo se depositan horizontalmente en galerías, rodeadas por una barrera bentonita compactada a alta densidad ( $1.65 \text{ g/cm}^3$ ) (Huertas *et al.*, 2000).

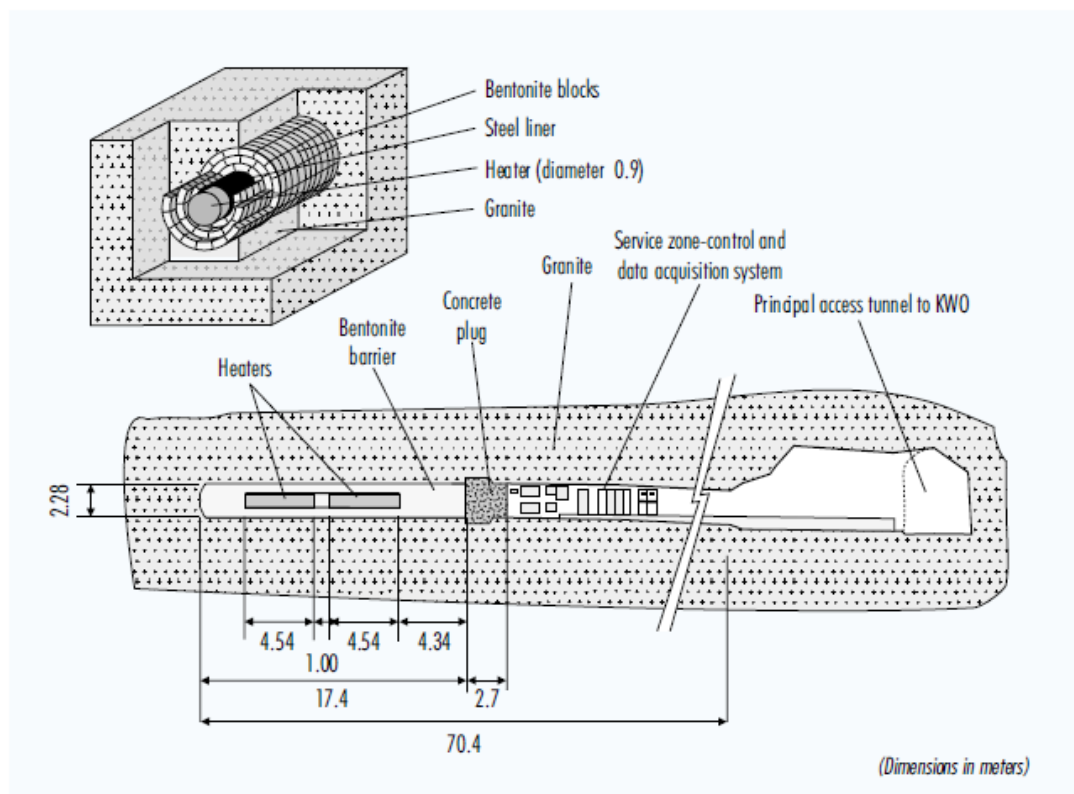


Figura 1.6. Esquema del experimento FEBEX extraído de Huertas *et al.* (2000).



Un esquema del experimento se detalla en la Figura 1.6. El ensayo FEBEX se instaló en una galería del GTS, excavada a propósito para la instalación del experimento (Figura 1.5). Esta galería tiene aproximadamente 70.4 m de longitud y 2.28 m de diámetro. La zona de ensayos *in-situ* se encuentra en los últimos 17.4 m de la galería, donde se instalaron los dos calentadores y la bentonita compactada. El ensayo cuenta con toda la instrumentación necesaria para la monitorización del experimento.

Este ensayo se empezó en el 1996, por consiguiente, la bentonita compactada ha estado en contacto con el agua subterránea desde entonces. Por lo tanto, este ensayo *in-situ* ofrecía una oportunidad óptima para estudiar los efectos químicos de la presencia de la bentonita sobre el agua granítica y la formación de coloides de bentonita en condiciones reales.

Estos estudios se llevaron a cabo, en el ámbito del proyecto europeo FUNMIG (FUNDamental processes of radionuclides MIGration) (Buckau *et al.*, 2008) y, en particular, en el componente 4 (RTDC4, migración de radionucleidos en roca cristalina) (Missana *et al.*, 2008c).

Desde el principio del proyecto FEBEX se habían perforado 19 sondeos radiales a la galería, que se habían muestreado de forma regular para analizar la química de las aguas del túnel y su evolución (Buil *et al.*, 2008; 2010; Gómez *et al.*, 2007). La localización de los sondeos radiales al túnel FEBEX se muestra en la Figura 1.7. La composición química de la mayoría de las aguas de estos sondeos puede considerarse representativa del agua granítica no perturbada por la bentonita.

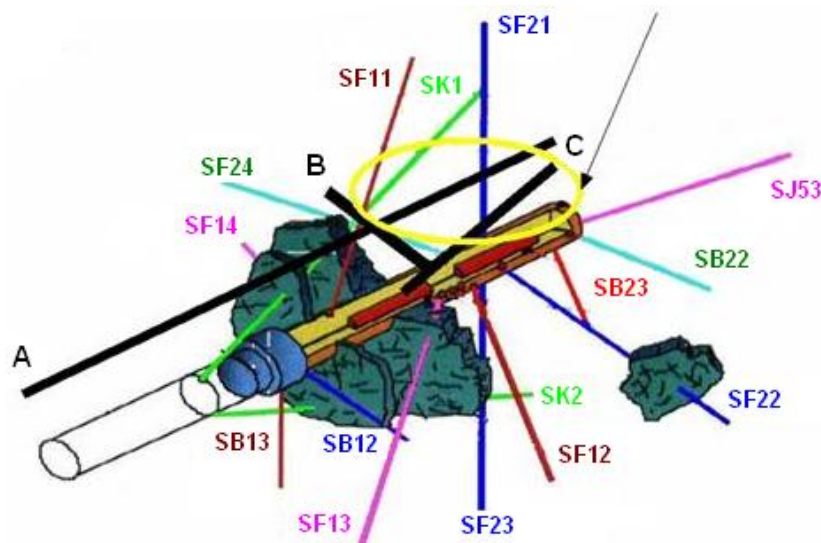


Figura 1.7. Localización de los sondeos radiales en la galería FEBEX en el GTS.

De especial interés será el agua del sonde SJ5 (tramo 3) que está al final del túnel en una zona de fallas. Sin embargo, los sondeos radiales no eran muy adecuados para valorar los posibles cambios producidos por la bentonita en la interfaz granito / bentonita (Buil *et al.*, 2010), por la distancia en la que se encontraban la mayoría de los tramos de los sondeos con respecto a la superficie de la bentonita y por el gran volumen de los intervalos aislados.

Así, en el marco del proyecto FUNMIG, se perforaron 2 sondeos nuevos (FUN 1 y FUN 2), paralelos a la superficie de la bentonita, a una distancia de 30 (FUN1) y 60 cm (FUN2) de la bentonita (Pérez-Estaún *et al.*, 2006), diseñados para los estudios de hidrogeoquímica y para el análisis de la formación de coloides. Otros 3 sondeos (FUN3, FUN 4 y FUN 5) se perforaron radiales a la galería para estudios de geofísica. El sondeo FUN 3 también se utilizó para el análisis de agua.

Un esquema de los sondeos FUN 1 y FUN 2 su localización en el túnel y los intervalos de muestreo se muestran en la Figura 1.8. Se aislaron áreas fracturadas con distintas características (Carbonell *et al.*, 2006): las principales zonas a estudiar, correspondiente a los distintos tramos muestreados se describen en la Tabla 1.1.

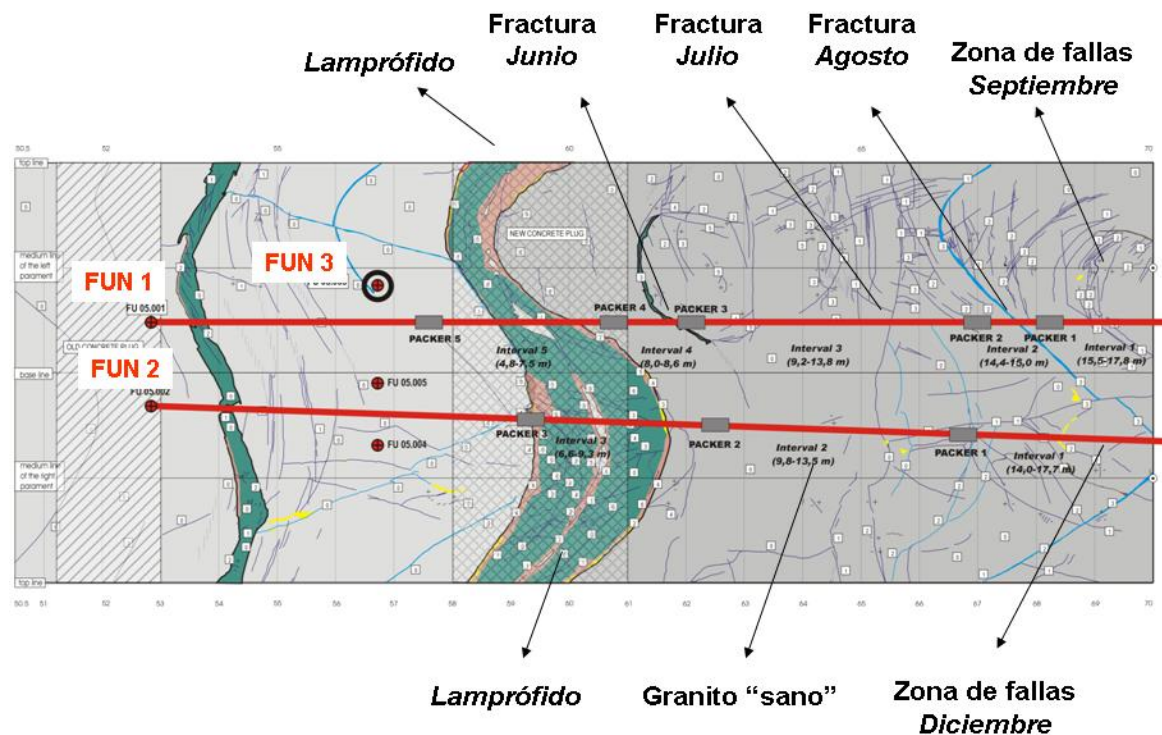


Figura 1.8. Esquema de las zonas de estudio que comprenden los sondeos FUN1 y FUN2 en la galería FEBEX.

**Tabla 1.1. Características de los tramos que se encuentran en los sondeos FUN1 y FUN2 de interés para el estudio de la generación de coloides desde la barrera de bentonita. Lon.=longitud del tramo; Vol.= volumen del tramo; T=transmisividad; K=conductividad hidráulica. No determinado=ND.**

Sondeo	Tramo	Características	Localización (m)	Vol. (L)	Lon. (m)	T (m <sup>2</sup> /s)	K (m/s)
FUN1	1-1	Zona de fallas <i>Septiembre</i>	15.00 - 17.80	17.00	2.29	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$
	1-2	Fractura <i>Agosto</i> , dique de cuarzo	14.10 – 15.00	2.10	0.60	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
	1-3	Fractura <i>Julio</i> , Matriz del granito	8.70- 14.60	13.70	4.60	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$8.6 \cdot 10^{-13}$
	1-4	Pequeña zona de lamprófidio: fractura <i>Junio</i>	7.40 - 8.60	2.00	0.60	$3.9 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-11}$
	1-5	Comprende la zona de mayor tamaño de lamprófidio presente en la zona de excavación	4.00 – 6.90	7.90	2.70	ND	ND
FUN2	2-1	Zona de fallas <i>Diciembre</i> .	14.00 - 17.70	20	3.67	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-12}$
	2-2	Matriz del granito, intervalo de transición	9.80 - 13.50	ND	3.84	$6.2 \cdot 10^{-11}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$
	2-3	Zona en contacto con el lamprófidio	6.60 - 9.30	8	2.70	ND	ND

El sondeo FUN 1 se divide en cinco diferentes tramos: el primero, FUN1-1 corresponde a la zona de falla *Septiembre* (15 – 17.80 m) que se encuentra al final del sondeo; el segundo, FUN1-2, corresponde a la fractura *Agosto* (14.80 m); el tercero, FUN1-3, corresponde a la fractura *Junio* (8.57 m), el cuarto FUN1-4, corresponde a la

fractura *Julio*, (11.80 m) una pequeña zona de lamprófido; y el quinto, FUN1-5, corresponde al lámprofido principal. De mayor interés para nuestros estudios son los tramos FUN 1-2 y FUN 1-4 porque los tramos aislados tienen un volumen de tan sólo dos litros. Los pequeños volúmenes ayudan a reducir la dilución y facilitar el análisis de los cambios químicos, eventualmente producidos por la bentonita.

En el sondeo FUN 2 se divide en tres tramos diferentes: el primero FUN2-1, correspondiente a la zona de falla *Diciembre*; el segundo FUN2-2 correspondiente a una zona de granito sano y el tercero FUN2-3 correspondiente al dique de *Lamprófido* (9.20 m).

Todas las fracturas cortadas por los sondeos FUN 1 y FUN 2 tienen una transmisividad muy baja ( $1 \cdot 10^{-11}$  -  $1 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s) a excepción del tramo FUN1-1 ( $6.8 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) de la zona de fallas en el fondo de la galería.

## 1.5. Organización de la memoria.

Después de la presente Introducción, la memoria se ha organizado en 9 capítulos adicionales. El contenido de cada uno de ellos se describe a continuación:

En el **Capítulo 2** se describen los fundamentos teóricos de los sistemas coloidales. Se describen también los procesos que afectan al transporte de los coloides así como los principales mecanismos de retención / filtración que pueden sufrir durante su transporte. Se detalla la teoría del transporte de radionucleidos y coloides en una fractura. Se presenta una solución analítica del transporte de un RN en presencia de coloides en una fractura, desarrollada en este estudio.

En el **Capítulo 3** se presentan las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de coloides y se describen sus fundamentos teóricos, el principio de operación y las características técnicas de los equipos empleados en este estudio.

En el **Capítulo 4** se describen las características de los materiales utilizados en los ensayos de generación y transporte: coloides, bentonita, soluciones acuosas, granito y radionucleidos. Se incluye información acerca de la preparación y caracterización de los coloides de bentonita y de los coloides de oro y látex utilizados como sistema modelo, por ser partículas perfectamente esféricas y disponibles en diferentes tamaños.

En el **Capítulo 5** se presenta la metodología diseñada para estudiar la generación de coloides y su transporte en una fractura de granito. Se describen los dos diseños experimentales utilizados para estudiar la generación de coloides en dos

configuraciones, estáticas y dinámicas, abarcando los dos posibles escenarios presentes en un AGP: ausencia (condiciones estáticas) o presencia (condiciones dinámicas) de un flujo de agua en la superficie de la arcilla.

Se incluye la descripción del montaje de las columnas y la caracterización hidrodinámica de las fracturas, empleadas para estudiar el transporte de coloides y RN en columna de granito. Se detalla, para todos los ensayos, la sistemática de muestreo y los procedimientos de obtención de los parámetros de interés.

En el **Capítulo 6** se presentan los resultados de los ensayos de generación de coloides de bentonita en condiciones representativas del sistema real. Se analiza la generación en función de: la densidad de compactación y el complejo de cambio de la arcilla, de la superficie expuesta a la hidratación y relación sólido/líquido, de la química del agua de contacto, la presencia de un flujo de agua en la superficie de la arcilla.

Se identifican los principales parámetros que afectan a la generación de coloides y se cuantifica la erosión de la superficie de la bentonita en un amplio rango de condiciones experimentales, haciendo especial hincapié en las condiciones del macizo granítico de Grimsel. Se analiza en detalle la distribución de tamaño de los coloides generados en diferentes condiciones químicas.

En el **Capítulo 7** se presentan los resultados de transporte de coloides de bentonita, oro y látex. Se analiza su transporte en función de las características de la fractura, la velocidad del agua en la fractura, el tamaño, la carga y la concentración de los coloides. Se presta especial atención a su retención en la fractura, que se comprueba al final de los ensayos, mediante una visualización directa de la superficie de la roca. Se compara el comportamiento de los coloides de bentonita con el de los coloides de látex y oro.

En el **Capítulo 8** se presentan los resultados de los análisis de las aguas muestreadas en la galería FEBEX del GTS, en dos distintas campañas de muestreo (septiembre 2007 y mayo 2009). Se describen los principales problemas encontrados para poder cuantificar de forma fiable la cantidad de coloides de bentonita eventualmente presentes en los sondeos más cercanos a la superficie de la bentonita (FUN 1 y FUN 2). Se resalta la mejora en la técnica de muestreo y análisis de los datos experimentales para distinguir la limitada presencia de coloides de bentonita, de otro tipo de coloide. Se discuten los resultados obtenidos, sobre la base de la cuantificación realizada en los ensayos de generación del laboratorio.

En el **Capítulo 9** se presentan los resultados de la migración del uranio, cesio y estroncio en columnas de granito fracturadas en ausencia y presencia de coloides de

bentonita y en condiciones de flujo representativas del sistema real. Se analiza el retardo de los radionucleidos, en el sistema dinámico, en ausencia y presencia de coloides de bentonita y se valora su adsorción comparándola con los resultados obtenidos en ensayos de adsorción estáticos. Se valora la fracción de radionucleidos que, en presencia de coloides, se transporta sin retardo y se discute la (ir) reversibilidad de la adsorción de los radionucleidos en los coloides de bentonita.

Finalmente en el **Capítulo 10** se recogen las principales conclusiones derivadas de los estudios realizados en esta memoria.

## 1.6. Bibliografía.

- Astudillo, J., 2001. El almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad: Principios básicos y tecnología. Publicación técnica de ENRESA, ISBN-84-931224-4-0, Madrid, España.
- Alonso, U., Missana, T., Geckeis, H., García-Gutiérrez, M., Turrero, M. J., Möri, R., Schäfer, Th. Patelli, A., Rigato, V., 2006. Role of inorganic colloids generated in a high-level deep geological repository in the migration of radionuclides: Open questions. *Journal of Iberian Geology*. 32, 79-94.
- Alonso, U., Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Experimental approach to study the colloid generation from the bentonite barrier to quantify the source term and to assess its relevance on the radionuclide migration. In: D.S. Dunn, C. Poissot and B. Begg (Editors), *Material Research Society*, Boston, pp. 605-610.
- Baik, M.H., Cho, W.J., Hahn, P.S., 2007. Erosion of bentonite particles at the interface of a compacted bentonite and a fractured granite. *Engineering Geology*. 91, 229-239.
- Bessho, K., Degueldre, C., 2009. Generation and sedimentation of colloidal bentonite particles in water. *Applied Clay Science*. 43, 253-259.
- Buckau, G., Duro, L., Kienzler, B., Delos, A., 2008. IP FUNMIG: The FP6 Far-Field Project. EURADWASTE'08. Seventh European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste. Ed. Davies., C., Luxembourg. pp. 299-307. Doi: 10.2777/46864.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garrafón, A., Turrero, M.J., 2008. Study of the solute transfer between near field and far field in the febex gallery. 4th. Annual Workshop Proceeding 6th EC FP- FUNMIG IP. pp. 345-351.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garrafón, A., Turrero, M.J., Escribano, A., Sánchez, L., Durán, J. M., 2010. Modelling of bentonite-granite solutes transfer from an in situ full-scale experiment to simulate a deep geological repository (Grimsel Test Site, Switzerland). *Applied Geochemistry*. Doi: 10.1016/j.apgeochem. 2010.09.003.
- Carbonell, R., Pérez-Estaún, A., Missana, T., Suso, J., Carretero, G., Bueno, J., Martínez, L.,

- Buil, B., Garrafón, A., Gómez, P., Hernán, P., 2006. Geology and geophysics of new boreholes at FEBEX Site. 2nd. Annual Workshop Proceeding 6th EC FP- FUNMIG IP. pp. 307-314.
- Degueldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbist, J., Stadelmann, P., 1989. Colloids in water from a surface fracture in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53, 603-610.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H.R., Alexander, W., Wernli, B., Bruetsch, R., 1996a. Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization. *Applied Geochemistry*. 11, 677-695.
- Degueldre, C., Grauer, R., Laube, A., Oess, A., Silby, H., 1996b. Colloid properties in granitic groundwater systems. II: Stability and transport study. *Applied Geochemistry*. 11, 697-710.
- Degueldre, C., Triay, I., Kim, J.I., Vilks, P., Laaksoharju, M., Miekeley, N., 2000. Groundwater colloid properties: a global approach. *Applied Geochemistry*. 15, 1043-1049.
- Degueldre, C., Aeberhard, P., Kunze, P., Bessho, K., 2009. Colloid generation/elimination dynamic processes: Toward a pseudo-equilibrium?. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 337, 117-126.
- Enresa, 2009. Dossier 6º Plan General de Residuos Radiactivos. Informe técnico de ENRESA, Madrid, España.
- Enresa, 2009b. Dossier de prensa: El almacén temporal centralizado. Informe técnico de ENRESA, Madrid, España.
- García-García, S., Degueldre, C., Wold, S., 2009. Determining pseudo-equilibrium of montmorillonite colloids in generation and sedimentation experiments as a function of ionic strength, cationic form, and elevation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 335, 54-61.
- Geckeis, H., Schäfer, T., Hauser, W., Rabung, Th., Missana, T., Degueldre, C., Möri, A., Eikenberg, J., Fierz, Th. Alexander, W. R., 2004. Results of the colloid and radionuclide retention experiment (CRR) at the Grimsel Test Site (GTS), Switzerland - impact of reaction kinetics and speciation on radionuclide migration. *Radiochimica Acta*. 92, 765-774.
- Gómez, P., Buil, B., Garralón, A., Turrero, M.J., Sánchez, L., Durán, J.M., 2007. Geochemical gradients at the near-far field interface at the FEBEX gallery (Grimsel). *Water rock interaction WRI 12*, Ed. Bullen, T.D., and Wang, Y., Taylor & Francis Group, Vol 2, pp. 583-587.
- Grindrod, P., Peletier, M., Takase, H., 1999. Mechanical interaction between swelling compacted clay and fractured rock, and the leaching of clay colloids. *Engineering Geology*. 54, 159-165.
- Huertas, F., Fuentes-Santillana, J.L., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000.

- FEBEX Project E.C. Final Report. EUR 19147EN.
- Honeyman, B.D., 2001. The role of colloids in Radionuclide Retention by and Transport Through Geological Media. in Workshop on Radionuclide Retention in Geological Media. Geotrap Project. Suecia: Nuclear Energy Agency, OECD.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., 2008. Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Sciences*. 39, 50-59.
- Kersting, A.B., Efurt, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J, Smith, D.K., Thompson, J.L., 1999. Migration of Plutonium in groundwater at Nevada Test Site. *Nature*. 397, 56-59.
- Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., 1987. Natural colloids and generation of actinides pseudocolloids in groundwater. In: Come, B., Chapman, N. (Eds.), *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal*, Graham y Trotman, London, p. 289.
- Kuno, Y., Samamoto, H., 2009. Migration behaviour of bentonite colloids through a fractured rock. *Material and Research Society Proceeding*. Vol.1124-Q07-14. DOI: 10.1557.
- Kurosawa, S., Ueta, S., 2001. Effect of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan. *Pure and Applied Chemistry*. 73, 2027-2037.
- Laaksoharju, M., 1990. Colloidal particles in deep Swedish granitic groundwater. Informe técnico de SKB AR-90-37, SKB, Estocolmo, Suecia.
- Lagaly, G., Ziesmer, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100 -102, 105-128
- Lieser, K.H., Ament, A., Hill, R., Singh, R.N., Stingl, U., Thybusch, B., 1990. Colloids in groundwater and their influence on migration of trace elements and radionuclides. *Radiochimica Acta* 49, 83.
- Lijima, K., Shoji, Y., Tomura, T., 2008. Sorption behavior of americium onto bentonite colloid. *Radiochimica Acta*. 96, 721-730.
- Liu, J., Neretnieks, I., 2006. Physical and chemical stability of the bentonite buffer. Informe técnico: SKB R-06-103, ISSN 1402-3091, Estocolmo.
- Liu, L., Moreno, L., Neretnieks, I., 2009. A Dynamic Force Balance Model for Colloidal Expansion and Its DLVO-Based Application. *Langmuir*. 25, 679-687.
- Lu, N., Triay, I.R., Cotter, C. R., Kitten, H. D., Bentley, J., 1998. Reversibility of Sorption of Plutonium-239 onto Colloids of Hematite, Goethite, Smectite, and Silica. Informe técnico LANL, LA-UR-98-3057, Los Alamos, EEUU.
- Lu, N., Mason, C.F.V., 2001. Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Applied Geochemistry*. 16, 1653-1662.
- McCarthy, J., Degueldre, C., 1993. Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport. Ed. Buffle, J., Van Leeuwen, H. P., *Environmental particles*, Vol 2, Environmental analytical and physical chemistry series, Lewis Publishers, Chelsea, USA.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environmental*



- Sciences Technology. 23, 496-502.
- Miller, W., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I., Smellie, J., 2000. Geological disposal of radioactive wastes & natural analogues, Waste Management Series, Vol 2, Pergamon, Elsevier Science, Oxford.
- Missana, T., Alonso, U., Turrero, M.J., 2003. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. *Journal of Contaminant Hydrology*. 61, 17-31.
- Missana, T., García-Gutiérrez, Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science*. 26, 137- 150.
- Missana, T.; Geckeis, H. Eds, 2006. Grimsel Test Site Investigation Phase V: The CRR final project report series II: Supporting laboratory experiments with radionuclides and bentonite colloids. Informe técnico de Nagra 03-02, Nagra, Wettingen, Suiza.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32, 559-567.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M, Mingarro, M., 2008a. Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture. *Applied Geochemistry*. 23, 1484-1497.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2008b. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth*. 33, 156-162.
- Missana, T., Gómez, P., Pérez-Estaún, A., Geckeis, H., Samper, J., Laaksoharju, M., Dentz, M., Alonso, U., Buíl, B., Siitari-Kauppi, M., Montoto, M., Suso, J., Carretero, G., 2008c. Laboratory and In Situ Investigations on Radionuclide Migration in Crystalline Host Rock: FUNMIG Project. EURADWASTE'08. Seventh European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste. Ed. Davies., C., Luxembourg. pp. 327-341. Doi: 10.2777/46864.
- Möri, A., Alexander, W.R., Geckeis, H., Hauser, W., Schäfer, T., Eikenberg, J., Fierz, T., Degueldre, C., Missana, T., 2003. The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in fractured rock. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 217, 33-47.
- Möri, A., 2004. Grimsel Test Site - Investigation Phase V "The CRR final project report series I: Description of the Field Phase - Methodologies and Raw data. Informe técnico de Nagra 03-01. Nagra, Wettingen, Suiza.
- Nilsson, A.C, Hedqvist, I., Degueldre, C., 2008. Granitic groundwater colloids sampling and characterisation: the strategy for artefact elimination. *Anal Bioanal Chem*. 391, 1327-1333.
- Novikov, A.P., Stepan, N.K., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Horreard, F., Alex Merkulov, A., Clark, S.B., Tkachev, V.V., Myasoedov, B.F., 2006. Colloid transport of plutonium in the

- far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*. 314, 638-641.
- O'Melia, C.R., 1990. Kinetics of colloid chemical processes in aquatic systems. In: Stumm, W. Ed. *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley & Sons, New York, pp. 447-474.
- Pérez-Estaún, A., Carbonell, R., Martínez, L., Dentz, M., Suso, J., Carretero, G., Bueno, J., Buil, B., Garralón, A., Gómez, P., Arcos, D., Hernán, P., 2006. New boreholes to investigate the bentonite/crystalline rock interface in the FEBEX tunnel (Grimsel, Switzerland). 1st. Annual Workshop Proc. 6TH EC F -FUNMIG IP. CEA-R-6122, 157-162.
- Pusch, R., 1992. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals*. 27, 353-361.
- Pusch, R., 1999. Clay colloid formation and release from MX-80 buffer. Informe técnico SKB TR 99-31. Estocolmo, Suecia.
- Schäfer, T. Geckeis, H., Bouby, M., Fanghänel, T., 2004. U, Th, Eu and colloid mobility in a granite fracture under near-natural flow conditions. *Radiochimica Acta*. 92, 731-737.
- Seher, H., Albarran, N., Hauser, W., Götz, R., Missana, T., Geckeis, H., Fanghänel, T., Schäfer, T., 2008. Colloid generation by erosion of compacted bentonite under different geochemical conditions. 4th Annual Workshop Proceeding 6th EC FP-FUNMIG IP. pp. 139-144.
- Smith, P.A., Guimerà J., Kosakowski, G., Pudewills, A., Ibaraki, M., 2006. Grimsel Test Site Investigation Phase V: The CRR final project report series III: Results of the supporting modelling programme. Informe técnico de Nagra 03-03. Nagra, Wettingen, Suiza.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Tercera edición, JohnWiley and Sons, New York.
- Turrero, M.J., Gómez, P., Pérez del Villar, L., 1995. Relation between colloid composition and the environment of their formation: application to the El Berrocal site (Spain). *Applied Geochemistry*. 10, 119-131.
- Vilks, P., Miller, H.G., Doern, D.C., 1991. Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radiocolloid formation. *Applied Geochemistry*. 6, 565-574.
- Vilks, P., Bachinski, D.B., 1996. Characterization of organics in whiteshell research area groundwater and the implications for radionuclide transport. 11, 387-402.
- Vilks, P., Baik, M.H., 2001. Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture. *Journal of Contaminant Hydrology*. 47, 197-210.
- Vilks, P., Miller, N.H., Vorauer, A., 2008. Laboratory bentonite colloid migration experiments to support the Äspö Colloid Project. *Physics and Chemistry of the Earth*. 33, 1035-1041.

## Capítulo 2

---

# Sistemas Coloidales y Transporte en Fractura: Fundamentos de Teoría

### 2.1. Introducción.

En este Capítulo se hace un breve resumen de las características más importantes de los coloides y se explica por qué estas características hacen su transporte, en un medio poroso o fracturado, diferente al de un soluto.

Cómo se ha mencionado en el Capítulo 1, los coloides son partículas suspendidas en un fluido con tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Debido a su tamaño pequeño, los coloides poseen una elevada área superficial por unidad de volumen, que les confiere gran reactividad, capacidad de interactuar con el medio sólido y capacidad de adsorción para la mayoría de los solutos (Ryan y Elimelech, 1996).

La naturaleza de estas partículas puede ser inorgánica, por ejemplo, minerales, arcilla, óxidos, u orgánicas, como es el caso de virus, ácidos húmicos, bacterias (Ryan y Elimelech, 1996). En las aguas subterráneas las fases coloidales parecen estar omnipresentes y su generación puede estar relacionada con los cambios en la hidrogeoquímica del medio, perturbaciones en las condiciones hidráulicas (movilización de partículas presentes en rellenos de fracturas), erosión de las rocas en contacto con el agua, nucleación y crecimiento a partir de especies moleculares existentes (McCarthy y Degueudre, 1993).

Los coloides que tienen su origen en las aguas naturales, se denominan *coloides naturales*. En el contexto de estudios de la migración de radionucleidos (RN) se denominan *radiocoloides*, a los coloides que se forman en la fase acuosa por la precipitación de un elemento radioactivo que se encuentre en una concentración superior a su límite de solubilidad (Kim *et al.*, 1987). Los *pseudo-radiocoloides* serían los coloides en donde está adsorbido un RN presente en la fase acuosa. En el caso de un almacenamiento de residuos radiactivos, los coloides de bentonita con RN adsorbidos en su superficie serían *pseudo-radiocoloides*.

Los coloides también presentan carga eléctrica en su superficie (Tadros, 1986), que puede deberse a los grupos funcionales ionizables (p.e. en los óxidos) o a sustituciones isomórficas (p.e. en las arcillas) (Sposito, 1992).

La carga eléctrica y el tamaño de los coloides son las principales características que afectan a su comportamiento, tanto en lo relacionado con su estabilidad en las aguas, como en su transporte y filtración (McCarthy y Zachara, 1989), tal como se verá más adelante en este Capítulo.

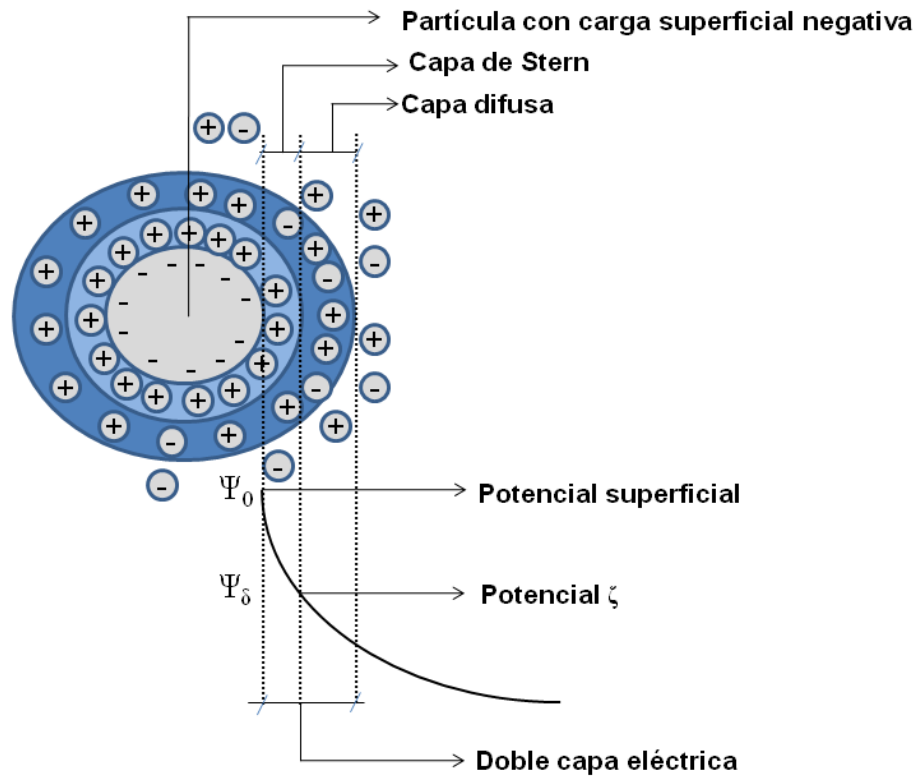
Vista la importancia de los coloides de bentonita en este trabajo, se presentará también una descripción detallada de las propiedades de la arcilla bentonita.

Finalmente, en este Capítulo también se describirá brevemente la teoría de transporte de un soluto en fractura, en presencia de coloides. Se presenta, en particular, el desarrollo de una solución analítica, del transporte de RN en presencia de coloides de bentonita en un medio fracturado, realizada en este estudio.

## **2.2. Carga eléctrica.**

### **2.2.1. La doble capa eléctrica y el potencial zeta ( $\zeta$ ).**

Los coloides en solución acuosa presentan superficies cargadas. La interfase entre la superficie sólida y la masa de fluido se define como “*doble capa eléctrica*”. La primera capa está formada por la superficie del sólido cargada, mientras que la segunda capa se encuentra en la solución adyacente a la superficie sólida. La masa fluida cercana a la superficie de la partícula contiene un exceso de *contra-iones* (iones de carga opuesta a los de la superficie sólida) y un defecto de *co-iones* (iones del mismo signo). El exceso o el defecto tienden a cero, con un comportamiento de tipo exponencial, al aumentar la distancia de la superficie electrificada.



**Figura 2.1. Esquema de la doble capa eléctrica de una partícula coloidal.**

El esquema que representa la doble capa eléctrica se observa en la Figura 2.1. En la Figura 2.1 se aprecia la primera capa interna, que incluye los contraiones unidos fuertemente a la superficie del sólido y que se denomina *capa de Stern*, y la segunda capa externa, o *capa difusa*.

El espesor de esta doble capa ( $1/\kappa$ ) (o longitud de Debye-Huckel) depende del valor de la constante dieléctrica y de la fuerza iónica de la solución acuosa de la siguiente manera:

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{oi}}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.1.}$$

donde:

- $n_{oi}$  número de iones por metro cúbico
- $\epsilon_0$  constante dieléctrica en el vacío
- $\epsilon_r$  permitividad del medio
- $z$  valencia del electrolito
- $T$  temperatura absoluta

$k$  constante de Boltzmann

$e$  carga del electrón

Si se considera como electrolito el agua en condiciones estándar de temperatura, la longitud de Debye-Huckel se puede expresar en función de la fuerza iónica ( $I$ ):

$$\kappa = \frac{0.304}{\sqrt{I}} (nm) \quad \text{Ec. 2.2.}$$

La doble capa eléctrica se puede describir mediante el modelo desarrollado por Gouy y Chapman (Gouy, 1910; Chapman, 1913), este modelo supone que la superficie de los coloides es plana, de extensión infinita y cargada uniformemente. Los iones de la parte difusa de la doble capa se consideran cargas puntuales distribuidas de acuerdo con una distribución de Boltzmann.

Esta distribución de la doble capa se puede asimilar a un condensador eléctrico, por lo que la teoría predice una caída exponencial del potencial eléctrico ( $\Psi$ ) al alejarnos de la superficie según la siguiente expresión:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad \text{Ec. 2.3.}$$

donde:

$\psi_0$  potencial superficial

$\kappa$  inverso del espesor de la doble capa

$x$  distancia desde la superficie

La carga superficial,  $\sigma_0$  (C/m<sup>2</sup>) se puede relacionar con el potencial superficial,  $\psi_0$  (V) mediante la teoría simplificada de Gouy-Chapman mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_0 = -0.1174\sqrt{I} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \quad \text{Ec. 2.4.}$$

donde:

$I$  fuerza iónica de la solución

La medida experimental del potencial superficial, y de la carga, no es una tarea sencilla. En muchos casos se utiliza el concepto de potencial zeta ( $\zeta$ ) o potencial electrocinético y se utiliza para evaluar la carga superficial de la partícula. El potencial  $\zeta$  se mide a través de microelectroforesis, que es una técnica mediante la cual se

separan físicamente las partículas en un medio acuoso bajo la influencia de un campo eléctrico.

Los fenómenos electrocinéticos se basan en la existencia de una superficie electrificada (la superficie del sólido) y de una parte de fluido estructurado estrictamente enlazado al sólido. El plano que divide la parte de la solución que se mueve junto con la partícula del resto de la solución se define como *plano de deslizamiento*. El potencial  $\zeta$  corresponde al potencial eléctrico en ese plano de deslizamiento.

El potencial  $\zeta$  es un parámetro que se puede calcular a través de medidas experimentales de movilidad electroforética como se explicará en el Capítulo 3 y representa una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides (Hunter, 1988; Stumm y Morgan, 1996).

La estabilidad de una suspensión coloidal depende en gran medida de la carga superficial de los coloides. Si la carga es elevada las partículas experimentan unas fuerzas repulsivas que las mantienen separadas.

Se puede observar en la ecuación Ec. 2.2 que si aumenta la fuerza iónica del electrolito disminuye el espesor de la doble capa y disminuye el potencial, y por lo tanto la repulsión electrostática de las partículas. Otro factor importante que hace variar la carga superficial, es el pH de la solución acuosa (McCarthy y Zachara, 1989). De hecho, los grupos funcionales superficiales, que generan la carga son anfotéricos y pueden adsorber o desorber protones. Para cada coloide, existe un punto de carga cero (point of zero charge, PZC), que representa el pH en el que la carga superficial es nula. A pH superiores al PZC, la carga superficial será negativa y para pH inferiores será positiva. Por ejemplo, el PZC del  $\text{SiO}_2$ , es 2-3, mientras que el del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es 8-9 (Kosmulski, 2009).

La teoría más utilizada para describir la estabilidad de los sistemas coloidales es la teoría DLVO, desarrollada por Derjaguin y Landau (1941) y por Verwey y Overbeek (1948).

En esta teoría se deriva que la estabilidad de un sistema coloidal depende del balance de las fuerzas atractivas (de van der Waals) y repulsivas debidas a la doble capa eléctrica. Cuando domina la repulsión electrostática, las partículas se estabilizan y permanecen en un estado disperso.

Por lo tanto, la estabilidad de las partículas coloidales está influenciada por la naturaleza de las partículas, por la distribución de la carga superficial y por factores químicos que controlan la carga superficial, como el pH y la fuerza iónica del agua.

Los coloides permanecen estables si la carga superficial es alta (baja fuerza iónica y pH lejos del PZC). Las condiciones contrarias, favorecen la agregación de las partículas (coagulación).

Además la composición química del agua es importante: por la regla de Schulze-Hardy, la valencia del contraión controla el espesor de la doble capa eléctrica y los iones divalentes coagulan los coloides a mucha más baja concentración acuosa que los iones monovalentes.

Para las condiciones desfavorables a la coagulación, existen discrepancias significativas entre la teoría y estudios experimentales de coagulación de suspensiones (Kihira *et al.*, 1992; Kihira y Matijević, 1992; Tombácz y Szekeres, 2004). En particular, para los coloides de bentonita, estudios realizados por Missana y Adell (2000) muestran que la teoría DLVO no es capaz de predecir satisfactoriamente la estabilidad de los coloides a partir de parámetros superficiales obtenidos experimentalmente, debido a que dicha teoría no es capaz de tomar en cuenta la contribución de la carga, dependiente del pH, sobre el comportamiento de la estabilidad de los coloides.

### 2.3. Mecanismos de transporte de los coloides.

La primera diferencia entre el transporte de los coloides y el de un soluto se debe al tamaño de los mismos. La relación entre el tamaño de las partículas y el tamaño de las vías en las que el agua fluye determina, en primera instancia, si una partícula puede desplazarse en el medio o no.

Las partículas coloidales en suspensión sufren desplazamientos aleatorios y colisiones, fenómeno que se conoce como *movimiento Browniano* y que es el principal mecanismo de transporte para las partículas más pequeñas. La ecuación que define el movimiento Browniano es la de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde:

$\eta$  viscosidad del fluido



$R_H$  radio de la partícula

Se puede observar cómo el coeficiente de difusión browniana,  $D$ , aumenta al disminuir el tamaño de la partícula.

Puesto que las partículas coloidales tienen poca masa, no se ven afectadas significativamente por fuerzas gravitacionales (Rhodes, 2008), pero la sedimentación puede tener lugar si las partículas son de mayor tamaño o si las partículas y el fluido tienen densidades diferentes.

La velocidad sedimentación,  $v_s$ , se define a través de la siguiente ecuación:

$$v_s = \left( \frac{g}{18\mu} \right) (\rho_p - \rho_f) (2R_H)^2 \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde:

$\mu$  viscosidad dinámica  
 $g$  aceleración gravedad  
 $\rho_p$  densidad de la partícula  
 $\rho_f$  densidad del fluido

La influencia relativa del movimiento browniano y la sedimentación puede analizarse mediante la comparación de su transporte dentro de un intervalo de tiempo (Becker *et al.*, 1999). Si  $L_D$  es la longitud de difusión y  $L_S$  es la longitud de sedimentación, se espera que los dos procesos estén balanceados cuando se cumple la relación:

$$\frac{L_S}{L_D} = 1 \quad \text{Ec. 2.7}$$

En un intervalo de tiempo,  $\tau$ , si la relación  $L_S/L_D$  es mucho más grande que 1, se favorece el proceso de sedimentación, mientras que si es mucho menor que 1 se favorece el proceso de difusión.

La advección también es un mecanismo de transporte para los coloides, en particular, puede tener mayor importancia en el caso de un medio fracturado (James y Chrysikopoulos, 1999).

La ecuación de Darcy define la velocidad del agua debida a la advección en un medio poroso,  $U$ , mediante la expresión:

$$U = \left( -\frac{K}{\mu} \right) (\nabla p - \rho_f g) \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde:

$K$  permeabilidad del medio

$\nabla p$  gradiente de presión

Cuando los coloides están suspendidos en el fluido, estos se dispersan aleatoriamente debido al movimiento Browniano y viajan a diferentes velocidades a través de la fractura. En una fractura lisa, un fluido newtoniano sigue un perfil de velocidad de forma parabólica donde la velocidad máxima se alcanza en el centro de la fractura y el mínimo en los bordes de las paredes. Las partículas grandes, por su tamaño, se excluyen del flujo de agua con menos velocidad que se encuentra en la zona cercana a las paredes de la fractura y en consecuencia tienden a moverse más rápido que las partículas pequeñas. Por consiguiente, la velocidad de las partículas coloidales es usualmente ligeramente mayor que la del flujo de agua.

El valor de la de la relación entre la velocidad del coloide y la del agua ( $v_{col}/v_{agua}$ ) no suele exceder el valor de 1.5 en una fractura lisa ya que los coloides no pueden moverse más rápido que la velocidad máxima del agua (Ibaraky y Sudicky, 1995).

La velocidad de los coloides no solo se ve afectada por el tamaño de partículas, si no también por factores como la fuerza iónica de la fase acuosa que controla las interacciones físico-químicas entre los coloides y las paredes de la fractura. Cuando la fuerza iónica del medio acuoso disminuye la relación  $v_{col}/v_{agua}$  tiende a incrementarse (Small, 1974).

## **2.4. Procesos de retención/filtración de coloides durante su transporte.**

Se define filtración al mecanismo capaz de remover partículas coloidales de un fluido para producir inmovilización de las partículas en la superficie de la roca o en un medio poroso.

Las partículas en movimiento en un medio poroso o fracturado, pueden sufrir procesos de adhesión a la superficie de las rocas por medio de interacciones físicas o físico-químicas (Swanton, 1995).

Las partículas y la superficie pueden entrar en contacto por la intercepción de la trayectoria de la partícula con la roca, debido al movimiento browniano o por procesos de sedimentación gravitacional (O' Melia, 1980) o por advección.

Los principales mecanismos de retención o filtración son: deposición, straining, ripening, difusión en la matriz.

En la nomenclatura de los modelos teóricos de filtración, el lugar donde ocurre la retención se denomina *colector*.

El contacto entre partícula y superficie puede transformarse en retención dependiendo de las características de la partícula, de la superficie y sus interacciones (Bradford *et al.*, 2007; Elimelech y O' Melia, 1990).

La filtración por medio de interacciones físico-químicas (deposición) es controlada por las fuerzas electrostáticas, químicas o de van der Waals. Las superficies de carga opuesta presentan condiciones favorables para que se produzca la filtración. En este caso tendremos *condiciones electrostáticamente favorables*.

En condiciones *electrostáticamente no favorables*, cuando las superficies y las partículas tienen una carga del mismo signo, las interacciones serán repulsivas (Swanton, 1995). Por lo tanto, la energía de la colisión que hace entrar en contacto la partícula y la superficie de la roca debe superar las fuerzas de repulsión electrostáticas para que tenga lugar la retención.

En los modelos de filtración se pueden predecir de forma satisfactorias las interacciones en las condiciones favorables, pero es difícil explicar los mecanismos que intervienen en las condiciones *no favorables*. En condiciones *no favorables* para la filtración, se deben de tomar en cuenta las heterogeneidades de carga a nivel microscópico en la superficie del sólido y de su composición química (presencia de minerales de hierro, aluminio, óxidos) (Song *et al.*, 1994; Sposito, 1984). Además la presencia de rugosidades en la superficie (heterogeneidades físicas) promueven la inmovilización de los coloides en la superficie, de hecho, cuando una partícula se encuentra cercana de una superficie que presenta irregularidades, como por ejemplo las rugosidades, las interacciones partícula/sólido se deben describir mediante distribuciones de energías de interacción (Hoek y Agarwal, 2006).

Un segundo mecanismo de retención para partículas coloidales es el *straining*, que depende principalmente de la relación de diámetros del coloides pero también del medio poroso, de la forma del coloides, de la rugosidad del colector, de la química del medio (Bradford *et al.*, 2003, 2007; Torkzaban *et al.*, 2008). El straining tiene lugar en los poros del sólido donde, debido a cuestiones de tamaño, los coloides no pueden seguir transportándose (Bradford y Bettahar, 2006; McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Reszat y Hendry, 2009). La filtración por *straining* tiene mayor importancia en un medio poroso; en un medio fracturado, este proceso es de menor importancia.

Otro mecanismo de filtración es el denominado *ripening* que ocurre cuando las partículas adheridas sirven como colectores para sucesivas adhesiones de coloides (Bradford y Bettahar, 2006). Este mecanismo se favorece con el incremento de la concentración de la solución (Liu *et al.*, 1995).

Cuando todos los sitios favorables para la adhesión de partículas han sido ocupados o bloqueados, se observa una disminución en la filtración, proceso se denomina *blocking*.

En el caso de transporte en una fractura, fenómenos de *difusión en la matriz* podrían ocasionar filtración. El coeficiente de difusión de los coloides de bentonita en la matriz de la roca del granito ( $\sim 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ) es 4-5 órdenes de magnitud menor que el coeficiente de difusión de un radionucleido (Alonso *et al.*, 2007), por consiguiente es un proceso que puede despreciarse.

## 2.5. Bentonita.

Las rocas arcillosas, están formadas por mezclas de distintos minerales como cuarzo, feldespatos, calcitas, filosilicatos, pero sus propiedades coloidales más relevantes se deben fundamentalmente a los minerales arcillosos. Los minerales arcillosos más importantes son la illita, la caolinita, la attapulgita, la clorita y la esmectita. La *montmorillonita* es el mineral arcilloso más importante del grupo de las *esmectitas*.

Las primeras arcillas mencionadas están formadas por partículas planas que no son expansibles ya que el agua no puede penetrar entre las unidades estructurales principales. Sin embargo, la montmorillonita tiene una elevada capacidad de hinchamiento, la habilidad de adsorber polímeros y cationes en su superficie y la capacidad de formar una estructura, tipo gel, elástica y resistente (Luckham y Rossi, 1999). La arcilla bentonítica o *bentonita* en forma compactada (bloques de alta densidad) se plantea como material de relleno y sellado, entre los contenedores de los residuos radioactivos y el medio geológico, en la mayoría de los conceptos de almacenamientos de residuos radiactivos (Pusch, 1992; Villar *et al.*, 2006).

La motivación para usar la bentonita como material de barrera en este tipo de almacenamientos es su elevado contenido en montmorillonita (65 - 90%). La montmorillonita tiene una elevada capacidad para actuar como tampón para el pH y el redox, favoreciendo la estabilidad química en su entorno. Además, la arcilla compactada es un material resistente y no rígido que puede paliar efectos de

tensiones o de movimientos en la roca huésped, proporcionando también estabilidad física, resistencia mecánica para soportar el peso del contenedor y garantizando la homogeneidad de la naturaleza de la barrera. Esta arcilla tiene un comportamiento plástico para prevenir la formación de fisuras como consecuencia de la tensión mecánica del emplazamiento y del potencial del hinchamiento, favoreciendo el auto-sellado de los espacios vacíos existentes. Finalmente, la bentonita tiene suficiente conductividad térmica para prevenir la generación excesiva de gradientes térmicos y contribuir a la disipación del calor generado por los residuos radioactivos.

En presencia de agua, la bentonita es capaz de hincharse y crear una barrera frente a la entrada del agua hacia los residuos. Gracias a los bajos valores de permeabilidad que proporciona, reduce la percolación del agua hacia el contenedor y disminuye la posibilidad de que el agua transporte los contaminantes.

Una bentonita compactada a  $1.60 \text{ g/cm}^3$  tiene una presión de hinchamiento aproximadamente de 5 MPa y una conductividad hidráulica del orden de  $10^{-14} \text{ m/s}$  (Huertas *et al.*, 2000). Por lo tanto el flujo de agua entorno al contenedor se verá sustancialmente reducido por la presencia de la bentonita, previniendo la corrosión del mismo. Por otra parte, el principal mecanismo de migración de solutos (y contaminantes) en una arcilla compactada sería la difusión que, ya siendo por sí mismo un proceso muy lento, vendría además retardado por la adsorción. De hecho, la *montmorillonita* posee también unas excelentes propiedades de adsorción.

Si los radionucleidos se escapasen de un contenedor ya corroído o roto, la movilidad de los contaminantes catiónicos se vería reducida, puesto que serían adsorbidos por la arcilla, tanto por intercambio iónico, como por complejación superficial (Bradbury y Baeyens, 2002; Bradbury *et al.*, 2005; Missana y García-Gutiérrez, 2007; Wu *et al.*, 2009).

Por otra parte los aniones, que no sufren adsorción en las arcillas, pueden verse retenidos por el mecanismo de exclusión aniónica. Al aumentar el grado de compactación de una arcilla, la porosidad efectiva para el transporte de los aniones se ve reducida de forma exponencial, y eso produce un importante retardo en su movimiento (García-Gutiérrez *et al.*, 2004).

Todas las propiedades de la *montmorillonita* dependen en gran medida de su estructura microscópica, que describiremos brevemente a continuación.

### 2.5.1. Estructura de la montmorillonita.

Los minerales arcillosos están formados básicamente por silicatos hidratados y aluminosilicatos. Las unidades estructurales más importantes en la mayoría de las arcillas son la octaédrica (O), en las que Al, Fe o Mg están en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno o hidroxilos (arriba y abajo). El segundo tipo de unidad estructural, la tetraédrica (T), está formada por tetraedros con un Si central y átomos de oxígeno o hidroxilos en los vértices. Estos grupos tetraédricos con Si, están colocados para formar una red hexagonal, o sea una capa de composición  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ .

La simetría y las dimensiones de las capas T y O hacen que puedan compartir entre ellas los átomos de oxígeno y formar estructuras ordenadas por el sucesivo apilamiento de unidades tetraédricas y octaédricas.

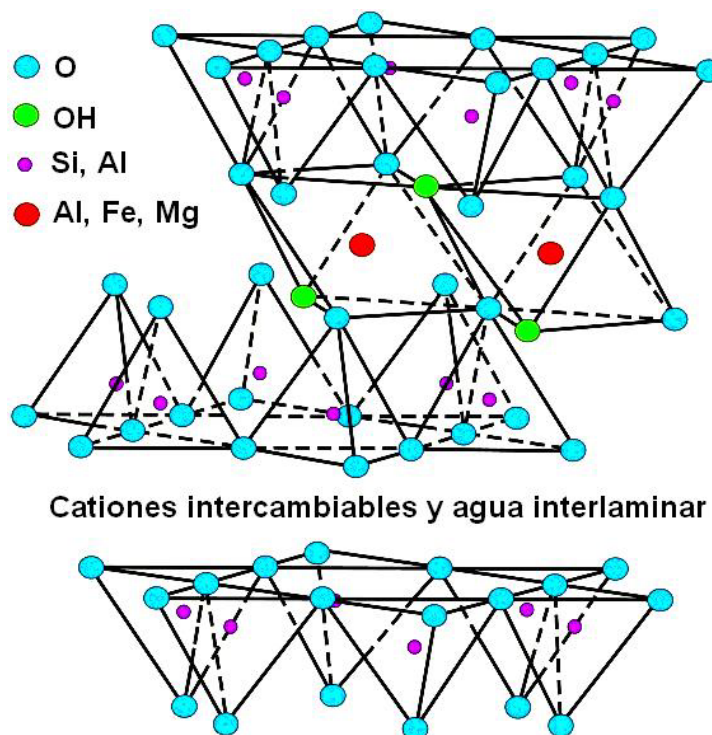
Por ejemplo, la caolinita es una arcilla de tipo 1:1 ya que se repite la secuencia de una capa octaédrica y de una tetraédrica. Las montmorillonitas son minerales de 3 capas, donde hay dos unidades T y una O central (tipo 2:1).

La combinación de estas tres unidades se le denomina lámina. Estas láminas se apilan para formar la estructura cristalina de la arcilla. La distancia entre un plano en una lámina y el mismo en la siguiente lámina se llama distancia basal o espaciado vertical (en inglés, *c-spacing*). En la Figura 2.2. se esquematiza la estructura de láminas T-O-T que presenta la montmorillonita.

Una característica importante de los minerales arcillosos es la de poseer una carga estructural (permanente) negativa. Esta se debe a sustituciones isomórficas de ciertos átomos en las unidades estructurales por átomos de valencia diferente.

En concreto, el  $\text{Si}^{4+}$  en la capa tetraédrica puede ser sustituido por un catión trivalente ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ). Por otra parte, cationes bivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ) pueden remplazar el  $\text{Al}^{3+}$  en la capa octaédrica. Eso produce un exceso de carga negativa en la estructura (equivalente a un potencial superficial negativo).

Cuando las arcillas están en contacto con una solución acuosa, los iones positivos presentes serán atraídos a la superficie para favorecer la electroneutralidad del sistema. Los cationes que existen en las zonas interlaminares y en los bordes de las partículas de arcilla y que compensan el exceso de carga superficial de las mismas, se definen cationes intercambiables.



**Figura 2.2. Estructura laminar T-O-T de la montmorillonita.**

La cantidad total de cationes adsorbidos, expresado generalmente en eq/Kg, se llama capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla. Este es un parámetro característico muy importante de las arcillas, y típicamente para una esméctica es bastante más alto que para otros tipos de arcillas (0.7-1 eq/Kg).

El intercambio iónico es un importante mecanismo de retención de los radionucleidos en las arcillas.

Por otra parte, se asume que en los bordes de las partículas existe una carga superficial debida a la existencia de enlaces rotos en las capas octaédricas o tetraédricas, de tipo Si-O ó Al-O. La carga neta producida puede ser positiva o negativa, dependiendo del pH de la solución, así como ocurre en la superficie de los óxidos. Aunque la magnitud de esta carga superficial en una montmorillonita es bastante menor que la CEC, los grupos funcionales superficiales de estos tipos son muy activos en la retención de los elementos que se adsorben principalmente por el mecanismo de complejación superficial.

En la estructura T-O-T de la montmorillonita, los átomos de oxígeno presentes en las diferentes láminas están enfrentados así que mientras las capas T y O, como se había mencionado anteriormente, están juntas debido a enlaces de tipo covalente, las láminas se mantienen unidas por las fuerzas atractivas de Van der Waals (más débiles).

A eso hay que añadir que existe una fuerza repulsiva entre las láminas consecuencia del exceso de carga negativa. Sólo una pequeña parte de los cationes que balancean esta carga negativa están colocados en las superficies externas de las partículas, la mayoría están colocadas en las zonas interlaminares.

Todos estos factores, contribuyen al hecho de que estas arcillas tengan una estructura expansiva; cuando una arcilla seca se pone en un ambiente húmedo, adsorbe agua en la interlámina y por consiguiente las láminas se separan. El aumento del espaciado vertical depende en gran medida del tipo de cationes presentes. Para iones monovalentes la repulsión entre láminas será mayor. El hinchamiento de la arcilla ocurre en distintas etapas: la primera de tipo cristalino (*crystalline swelling*) y la segunda de tipo osmótico (*osmotic swelling*).

La primera fase del hinchamiento se debe a la adsorción de agua en los planos basales de las láminas y la hidratación de los cationes interlaminares. En esta fase, una montmorillonita puede aumentar su espaciado vertical desde 10 a 20 Å.

Si la montmorillonita está saturada en cationes polivalentes la separación en la interlámina no será superior a los 15 Å (Grim y Güven, 1978; Meunier, 2005). Sin embargo, en presencia de iones como el  $\text{Li}^+$  o el  $\text{Na}^+$  el espaciado puede seguir creciendo hasta 30 o 40 Å y hasta más. A esto se llama hinchamiento osmótico. La existencia de estas superficies interlaminares es una característica importante en las montmorillonitas. Debido a esta estructura, una montmorillonita puede tener un área superficial total muy elevada (hasta 800 m<sup>2</sup>/g).

La distancia entre las láminas podría aumentar tanto hasta que estas estén completamente dissociadas. La arcilla puede llegar a dissociarse completamente o no dependiendo de su carga total y del tipo de cationes que existen en la interlámina.

Esta es una propiedad muy importante de las arcillas, ya que la existencia de cationes bivalentes (calcio, magnesio) como principales iones de intercambio no permiten la delaminación de la motmorillonita e inhiben su dispersión, mientras que la presencia de cationes monovalentes (sodio) en la interlámina favorecen la delaminación de la motmorillonita y por tanto un aumento en su dispersión (Alther, 1986).

En este estudio en particular, la influencia de cationes bivalentes o monovalentes en la motmorillonita sobre la generación de coloides de bentonita será estudiada.

En la literatura se pueden encontrar diferentes tipos de motmorillonita propuestas como material de sellado en un AGP, entre ellas destacan: la bentonita



FEBEX, que es una arcilla cálcico-magnésica, usada bajo en concepto español de un AGP; procede del yacimiento Cortijo de Archidona en la zona de Serrata de Níjar (Almería, España) (Huertas *et al.*, 2000). La bentonita FEBEX es de gran interés en estos estudios y será descrita en detalle en el Capítulo 4.

La bentonita MX-80, que es una bentonita sódica procedente de Wyoming, EEUU. Está compuesta por montmorillonita (75%), cuarzo 15.2 %, feldespatos 5 - 8 %, calcita 0.7 %, siderita 0.7 %, piritita 0.3 %, caolinita < 1%, mica < 1% y carbón orgánico 0.4 %. (Bradbury y Baeyens, 2002, 2003) y su formula estructural es:  $(\text{Si}_{3.96}\text{Al}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Mg}_{0.24})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{Na}_{0.30})$  (Bradbury y Baeyens, 2002; Müller - Vonmoss y Kahr, 1983).

Por otra parte la bentonita Kunigel, que también es una bentonita sódica, proveniente de la mina Tsukinuno (Yamagata, Japón) que tiene un contenido en esmectita del 46 - 49 %, calcedonia 29-38%, cuarzo 0.5 - 0.7%, plagioclasa 2.7 - 5.5 %, calcita , 2.1 - 2.6 %, dolomita 2.0 - 2.8%, analcima 3.0 - 3.5 % y piritita. Su formula estructural es  $(\text{Si}_{7.84}\text{Al}_{0.16})(\text{Al}_{3.14}\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mg}_{0.64})\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{Ca}_{0.004}\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.004})$  (JNC, 2000).

## 2.6. Transporte de radionucleidos y coloides en un medio fracturado.

Para la evaluación del comportamiento a largo plazo de un AGP es necesario el desarrollo de modelos matemáticos que predigan el transporte de los radionucleidos en presencia de coloides.

Como se ha mencionado en el Capítulo 1, en nuestro estudio se considera que el residuo se almacena definitivamente en una roca cristalina de baja conductividad hidráulica. El contaminante disuelto liberado en el campo cercano del repositorio migraría en la roca principalmente por difusión molecular, un proceso relativamente lento, pero la presencia de fracturas en la roca puede llegar a jugar un papel importante en el transporte del contaminante.

En el caso real del transporte de un radionucleido en un medio fracturado, la adsorción del soluto en las paredes de la fractura y la difusión en la matriz de la roca son los principales procesos que retardan su migración.

Existen diversos estudios del transporte de un radionucleido en una fractura (Ahn, 1988; Bear, 1973; Buckley y Loyalka, 1993; Chiou y Li, 1993; Giacobbo y Patelli, 2008; Moreno *et al.*, 1988; Sudicky y Frind, 1984). En estos modelos se proponen

diferentes soluciones analíticas para la migración de un radionucleido en un medio fracturado, desde la teoría clásica de advección-dispersión, teorías que incluyen el concepto de doble porosidad, hasta modelos estocásticos en los que se plantea la generación aleatoria de fracturas. En todas estas aproximaciones los procesos fundamentales a considerar son la advección-dispersión en la fase acuosa en la fractura, la difusión en la matriz de la roca, la sorción en las paredes de la roca y el decaimiento de la actividad del radionucleido con el tiempo.

Sin embargo, cuando el transporte del radionucleido tiene lugar en presencia de coloides en el sistema, el efecto que pueden producir estos coloides sobre la migración del RN debe ser incluido en el modelo analítico.

Un proceso importante a considerar es la posible retención de los coloides a debido a procesos físicos o químicos de interacción entre el coloide y las paredes de la fractura (filtración). Todos estos procesos que sufren los coloides en el sistema afectarán la migración del radionucleido adsorbido en ellos, el radionucleido adquirirá, por lo menos en parte, las características de transporte de los coloides en el sistema (ej. movilidad en el sistema, filtración en las paredes de la fractura).

Una de las preocupaciones fundamentales cuando se estudia la migración de contaminantes en presencia de coloides es que el contaminante se adsorba en coloides y que los coloides sean móviles. Las partículas coloidales suelen moverse sin retardo con respecto al agua ( $R_f = 1$ ) y además, el contaminante que permanezca adsorbido sobre los coloides no puede, en general, difundir en la matriz.

La difusión en la matriz es considerado como otro importante factor de retardo para la migración de los contaminantes en un medio cristalino (Neretnieks, 1982).

Los modelos de transporte de RN en un medio fracturado que incluyen los coloides (Baek y Pitt, 1996; Ibaraki y Sudicky, 1995; Jen y Li, 2001; Kurosawa y Ueta, 2001; Li y Jen, 2001; Hwang, 2006; Smith y Degueudre, 1993; Tien y Jen, 2007; Van de Weerd y Leijnse, 1997) son más complicados ya que tienen que considerar todos los parámetros propios del transporte de coloides.

Debido a la falta de datos experimentales obtenidos en condiciones realistas, resulta muy complicado validar los modelos existentes.

Para explicar los parámetros necesarios para describir el transporte y la retención de un RN (y coloides) en una fractura, de forma simplificada se hará uso de la descripción clásica en una dimensión. La Figura 2.3 muestra el diagrama del transporte de un RN en una fractura.



**Figura 2.3. Diagrama del transporte de un contaminante a través de una fractura.**

En la migración de un RN en una fractura (plana e infinita) y de anchura  $b$  (m) (Figura 2.3) se asume que el radionucleido se transporta con velocidad  $v$  (m/s) en la dirección  $x$  por medio de un proceso advectivo, con la posibilidad de dispersión longitudinal (en dirección  $x$ ) y difusión molecular en la matriz (en la dirección  $z$ ).

La ecuación de transporte que define el transporte del RN se puede expresar mediante (Moreno *et al.*, 1983):

$$R_f \frac{\partial C_f}{\partial t} + v \frac{\partial C_f}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} - \frac{2}{b} D_e \frac{\partial C_p}{\partial z} = 0 \quad \text{Ec. 2.9}$$

Para el transporte en la fractura y:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{D_e}{\varepsilon + K_d \rho} \frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} = 0 \quad \text{Ec. 2.10}$$

Para el transporte en la matriz de la roca.

$C_f$  y  $C_p$  son las concentraciones del soluto en la fractura y en la matriz de la roca respectivamente;  $D_L$  es el coeficiente de dispersión longitudinal ( $m^2/s$ );  $v$  es la velocidad promedio del agua;  $x$  es la distancia (m) en la dirección del flujo;  $z$  es la distancia (m) en la dirección perpendicular a la fractura;  $K_d$  es el coeficiente de distribución (que representa la sorción en la matriz de la roca) ( $m^3 / kg$ ); la  $\rho$  es la densidad seca ( $kg/m^3$ ) de la roca  $\varepsilon$  es la porosidad de la roca (-) y  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo en la matriz de la roca ( $m^2/s$ ).

En la ecuación de transporte se asume que el retardo del RN en la superficie es causado principalmente por procesos de sorción que ocurren en las paredes de la fractura (sorción superficial).

El retardo que sufre el RN en la superficie de la fractura depende de la apertura de la fractura de acuerdo a la siguiente expresión:

$$R_f = 1 + \frac{2K_a}{b} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde  $K_a$  (cm) es el coeficiente de distribución superficial, definido como la relación entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de área de superficie y la cantidad de contaminante por unidad de volumen de solución. Los coeficientes  $K_a$  y  $K_d$  se pueden relacionar considerando la superficie específica del material,  $A_s$  ( $cm^2/g$ ), mediante una simple ecuación (Vandergraaf y Abry, 1982):

$$K_d = K_a \cdot A_s \quad \text{Ec. 2.12}$$

### 2.6.1. Definición del sistema y análisis matemático del transporte de un RN en presencia de coloides.

Para el desarrollo de la solución analítica del transporte de un RN en presencia de coloides en un medio fracturado saturado, se considera un flujo estacionario en una dimensión y en estado transitorio del soluto y de los coloides donde las paredes de la fractura son lisas y planas y que la deformación de las paredes y de la matriz es despreciable.

Debido a que los coloides son partículas más grandes que el soluto se espera que puedan migrar ligeramente más rápido que el RN y debido a su tamaño no pueden difundir en la matriz de la roca, además, parte de los coloides que migran a través de la fractura podrían ser retenidos (filtrados) en la fractura. La

retención/sorción de los coloides en la fractura no altera la apertura de la fractura y se asume que la remobilización de los coloides filtrados no se lleva a cabo.

El modelo considera que el radionucleido puede adsorberse sobre los coloides así como en las paredes de la fractura: la adsorción se considera como un proceso lineal y reversible. El RN además sufre un proceso de difusión en la matriz.

Finalmente, es necesario mencionar que en una primera aproximación del desarrollo del modelo matemático se ha supuesto que el proceso de dispersión no toma lugar en la fractura, ya que si se considera las velocidades esperadas en un AGP y que se analizaran en nuestros estudios en el Capítulo 7 y 8 ( $10^{-6}$  m/s) y las condiciones geométricas de las columnas estudiadas (largo 25-26 cm y ancho 7cm) este proceso podría ser despreciable.

En el modelo se considera que existen dos fases en la que ocurren todos los procesos: una móvil (el líquido de la fractura, con el soluto y los coloides suspendidos), y una estacionaria (paredes de la fractura, donde puede adsorberse el soluto o retenerse parte de los coloides). Estas dos fases constituyen el volumen total del fluido en la fractura.

Los parámetros que identifican cada fase se describen a continuación:

- $\varepsilon_1$  [-] Representa la fracción de líquido (móvil) en el volumen total de la fractura (en particular, en nuestro estudio donde la fractura es lisa y regular y no hay más sólido en ella, este parámetro se puede considerar unitario).
- $\zeta_1$  [-] Fracción de volumen ocupada por los coloides en la fase móvil,  $\varepsilon_1 \zeta_1$
- $(1 - \varepsilon_1)$  [-] Representa la fracción estacionaria, en el volumen de la fractura.
- $\zeta_2$  [-] Fracción de volumen ocupada por los coloides en la fase estacionaria,  $(1 - \varepsilon_1) \cdot \zeta_2$  (adsorbidos en la superficie de la fractura) por unidad de volumen de la fractura.

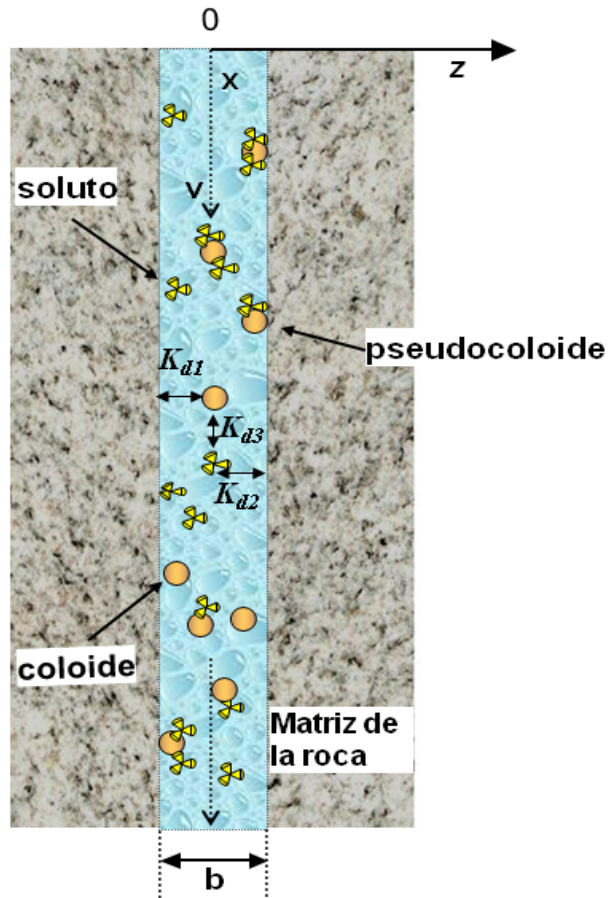
Las ecuaciones de gobierno planteadas para describir el transporte del RN en la fractura en presencia de coloides contabilizan los siguientes procesos y se esquematizan en la Figura 2.4:

RN adsorbido sobre los coloides que son móviles en el agua

RN como soluto que migra en el agua

RN adsorbido sobre las paredes de la fractura

RN adsorbido en los coloides retenidos en las paredes del sólido



**Figura 2.4. Procesos que envuelve el modelo matemático que describe el transporte de un RN en presencia de coloides de bentonita en una fractura.**

El cero (0) representa la entrada de la columna

Tendremos por tanto:

$C_1$  concentración de RN adsorbido en los coloides

$C_2$  concentración de RN como soluto

$C_3$  concentración de RN adsorbido en el granito

La ecuación de gobierno del proceso advectivo-difusivo en una dimensión del contaminante adsorbido en los coloides (pseudocoloides) en agua de la fractura es:

$$\varepsilon_1 \xi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + \varepsilon_1 v_1 \xi_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_1 S_2 + \varepsilon_1 \xi_1 \lambda C_1 = 0 \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde:

$C_I(x,t)$ [g/m <sup>3</sup> ]	RN adsorbido en los coloides por unidad de volumen de coloide
$v_I$ [m/yr]	velocidad de los coloides en la fractura
$\zeta_I$ [-]	fracción de volumen de los coloides en el líquido de la fractura
$\varepsilon_I S_I(x,t)$ [g/m <sup>3</sup> ·yr]	tasa de sorción de los coloides en las paredes de la fractura
$\varepsilon_I S_2(x,t)$ [g/m <sup>3</sup> yr]	tasa de desorción del soluto de los coloides
$\lambda$ [1/yr]	constante de decaimiento del RN

La ecuación que describe la masa del RN en el líquido de la fractura se puede expresar como:

$$\varepsilon_1 \frac{\partial C_2}{\partial t} + \varepsilon_1 v_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - \varepsilon_1 S_2 + \varepsilon_1 S_3 + \varepsilon_1 \lambda C_2 + \frac{q}{b} = 0 \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde:

$C_2(x,t)$ [g/m <sup>3</sup> ]	concentración del RN presente como soluto en la fractura (fase líquida)
$v_2$ [m/yr]	velocidad del soluto en la fractura
$\varepsilon_I S_3(x,t)$ [g/m <sup>3</sup> ·yr]	tasa de sorción del soluto en las paredes de la fractura
$q(x,t)$ [g/m <sup>2</sup> ·yr]	flujo difusivo del soluto en la matriz de la roca

Flujo difusivo del RN en la matriz

$$q(x,t) = -\varepsilon_p D_M \left. \frac{\partial M(x,y,t)}{\partial y} \right|_{y=b} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Y

$$R_M \frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} - R_M \lambda M \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde:

$y$ [m]	distancia desde el centro de la fractura
$\varepsilon_p$ [-]	porosidad de la roca
$D_M$ [m <sup>2</sup> /yr]	coeficiente de difusión del soluto en la matriz de la roca
$M(x,y,t)$ [g/m <sup>3</sup> ]	concentración coeficiente de retardo del RN del soluto en el agua de poro de la matriz de la roca
$R_M$ (a.u)	coeficiente de retardo en la matriz de la roca

La ecuación del transporte de masa del RN que se adsorbe en el sólido se expresa como:

$$(1 - \varepsilon_1) \frac{\partial C_3}{\partial t} - \varepsilon_1 S_3 + (1 - \varepsilon_1) \lambda C_3 = 0 \quad \text{Ec. 2.17}$$

donde:

$C_3(x, t)$  [g/m<sup>3</sup>]                      concentración del soluto adsorbido en las paredes de la fractura  
 $\varepsilon_1 S_3(x, t)$  [g/m<sup>3</sup>·yr]                      tasa de sorción del soluto sobre las paredes de la fractura

La ecuación que describe la masa de RN adsorbido en los coloides que se retienen en las paredes de la fractura es:

$$(\varepsilon_1 - 1) \xi_2 \frac{\partial C_1}{\partial t} - \varepsilon_1 S_1 + (\varepsilon_1 - 1) \xi_2 \lambda C_1 = 0 \quad \text{Ec. 2.18}$$

Para completar el conjunto de ecuaciones de transporte es necesario describir los procesos de sorción. Para ello se asume que tanto el soluto como los coloides presentan sorción lineal con el sólido de la fractura. Las relaciones correspondientes son las siguientes:

$$\xi_2 = k_{d_1} \xi_1 \quad \rightarrow \quad k_{d_1} = \frac{\xi_2}{\xi_1} \quad \text{Ec. 2.18.1}$$

$$C_3 = k_{d_2} C_2 \quad \rightarrow \quad k_{d_2} = \frac{C_3}{C_2} \quad \text{Ec. 2.18.2}$$

$$C_1 = k_{d_3} C_2 \quad \rightarrow \quad k_{d_3} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{Ec. 2.18.3}$$

donde:

$K_{d1}$ : es relación entre la fracción de coloides adsorbida en el sólido y la fracción en el líquido.

$K_{d2}$ : es la relación entre el soluto (RN) adsorbido en las paredes de la fractura y el que está en el líquido.

$K_{d3}$ : es la relación entre el soluto adsorbido en los coloides y el que está en el líquido.



Combinando la ecuaciones Ec. 2.13, Ec. 2.17 y Ec. 2.18 se obtiene la concentración para  $C_1$  se obtiene en términos del un factor de retardo  $R$  efectivo y la velocidad  $v$ .

$$R \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} + R\lambda C_1(x,t) + \frac{q(x,t)}{\varepsilon_1 b} = 0 \quad \text{Ec. 2.19}$$

donde:

$$R = \left[ \xi_1 \left( 1 + \frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} Kd_1 \right) \right] + \left[ 1 + \frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} Kd_2 \right] \frac{1}{Kd_3} \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$v = \left[ v_1 \xi_1 + \frac{v_2}{Kd_3} \right] \quad \text{Ec. 2.21}$$

Para el valor unitario de  $\varepsilon_1=1$  las ecuaciones Ec. 2.20 y Ec. 2.21 se transforman en:

$$R = \left[ \xi_1 + \frac{1}{Kd_3} \right] \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$v = \left[ v_1 \xi_1 + \frac{v_2}{Kd_3} \right] \quad \text{Ec. 2.23}$$

Las condiciones iniciales y de contorno serán:

$$C_1(x, 0) = 0 \quad x > 0 \quad \text{Ec. 2.24}$$

$$N(x, b, t) = 0 \quad x > 0, y > b \quad \text{Ec. 2.25}$$

$$C_1(0, t) = k_{d_3} C_o e^{-\lambda t} (h(t) - h(t-T)) \quad t > 0 \quad \text{Ec. 2.26}$$

$$N(x, b, t) = \frac{1}{k_{d_3}} C_1(x, t) \quad x > 0, t > 0 \quad \text{Ec. 2.27}$$

$$N(x, \infty, t) = 0 \quad x > 0, t > 0 \quad \text{Ec. 2.28}$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial a la entrada en a columna, que se realiza en forma de pulso y puede ser descrita como por una función de distribución de tiempos de residencia (comúnmente denominada Delta de Dirac).

Finalmente se obtiene la solución analítica para la ecuación Ec. 2.13 usando las condiciones de iniciales y de contorno (Ec. 2.24-Ec 2.28) mediante transformadas de *Laplace* (Ahn, 1988):

$$C_1(x, t) = k_{d_3} C_o e^{-\lambda t} (f_1 - f_2)$$

donde:

$$f_1 = h \left( t - \frac{Rx}{v} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{\frac{x \varepsilon_p D_p}{\varepsilon_1 b v} \sqrt{\frac{R_p}{D_p}}}{2 \sqrt{t - \frac{Rx}{v}}} \right) \quad y \quad f_2 = h \left( t - \frac{Rx}{v} - T \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{\frac{x \varepsilon_p D_p}{\varepsilon_1 b v} \sqrt{\frac{R_p}{D_p}}}{2 \sqrt{t - \frac{Rx}{v} - T}} \right)$$

La suposiciones hechas para desarrollar este modelo deberán finalmente ser comparadas con los resultados experimentales.

## 2.7. Bibliografía.

- Ahn, J., 1988. Mass tranfer and transport of radionuclides in fractured rock. Engineering T7.6.A28626. Main stack 308t.1988-134. University of California, Berkeley.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Rigato, V., 2007. Bentonite colloid diffusion through the host rock of a deep geological repository. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 32, 469-476.
- Baek, L., Pitt, Jr., 1996. Colloid-Facilitated radionuclide transport in fractured porous rock. Waste Management. 16, 313-325.
- Becker, M.W, Reimus, P.W., Vilks, P., 1999. Transport and attenuation of carboxylate-modified latex microspheres in fractured rock laboratory and field tracer test. Ground Water. 37, 387-395.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. Geochimica et Cosmochimica Acta. 66, 2325-2334.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., Geckeis, H., Rabung, T., 2005. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: surface complexation modelling. Geochimica et Cosmochimica Acta. 69, 5403-5412.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2003. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. Environmental Sciences & Technology. 37, 2242-2250

- Bradford, S.A., Bettahar, M., 2006. Concentration dependent colloid transport in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 82, 99-117.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S., Walker, S.L., 2007. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research*. 41, 3012-3024.
- Buckley, R.L., Loyalka, S.K., 1993. Radioisotope migration in fractured media: numerical studies of advection/diffusion in a fracture and diffusion in the surrounding rock matrix. *Annals of Nuclear Energy*. 20, 701-718.
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*. 25, 475.
- Chiou, S., Li, S., 1993. Migration of Radionuclides in Fractured Porous Rock: Analytical Solution for a Flux-Type Boundary Condition. *Nuclear Technology*. 101, 92-100.
- Derjaguin, B., Landau, L., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica URSS*. 14, 633-662.
- Elimelech, M., O'Melia, C.R., 1990. Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media. *Environmental Science & Technology*. 24, 1528-1536.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., 2004. Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and <sup>36</sup>Cl in compacted FEBEX bentonite. *Applied Clay Science*. 26, 65-73.
- Giacobbo, F., Patelli, E., 2008. Monte Carlo simulation of radionuclide transport through fractured media. *Annals of Nuclear Energy*. 35, 1732-1740.
- Grim, R.E., Güven, N., 1978. *Development in sedimentology 24: Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses*. Elsevier, North-Holland, New York.
- Gouy, G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte. *Journal of Physics Theory Applied*. 9, 455-468.
- Hoek, E.M.V., Agarwal, G.K., 2006. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298, 50-58.
- Huertas, F., Fuentes-Santillana, J.L., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000. FEBEX Project E.C. Final Report. EUR 19147EN.
- Hunter, R. J., 1988. *Zeta potential in colloid science principles and applications*, Academic Press, Londres.
- Hwang, Y. S., 2006. *Transport of contaminants in geologic media: Radioactive waste in salt, corrosion of copper and colloid migration*. University of California, Berkeley.
- Ibaraki, M., Sudicky, E.A., 1995. Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resources Research*. 31, 2945-2960.

- James, S.C., Chrysikopoulos, C.V., 1999. Transport of polydisperse colloid suspensions in a single fracture. *Water Resources Research*. 35, 707-718.
- Jen, C.P., Li, S.H., 2001. Effects of hydrodynamic chromatography on colloid-facilitated migration of radionuclides in the fracture rock. *Waste Management*. 21, 499-509.
- JNC, 2000. H12 Project to Establish the Scientific and Technical Basis for HLW Disposal in Japan, JNC Technical Report TN1410 2000-001.
- Kihira, H., Ryde, N., Matijević, E., 1992. Kinetics of heterocoagulation. Part.2-The effect of the discreteness of surface charge. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. 88, 2379-2386.
- Kihira, H., Matijević, E., 1992. Kinetics of heterocoagulation. 3. Analysis of effects causing the discrepancy between the theory and experiment. *Langmuir*. 8, 2855-2862.
- Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., 1987. Natural colloids and generation of actinide pseudocolloids in groundwater. In: Eds. Come, B., Chapman, N., *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal*, Graham and Trotman, Londres.
- Kosmulski, M., 2009. *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press; 1era edición. ISBN 978-1420051889.
- Kurosawa, S., Ueta, S., 2001. Effect of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan. *Pure Appl. Chem*. 73, 2027-2037.
- Li, S.H., Jen, C.P., 2001. Migration of radionuclides in porous rock in the presence of colloid: effects of kinetic interactions. *Waste Management*. 21, 569-579.
- Liu, D., Jhonson, P.R., Elimelech, M., 1995. Colloid deposition dynamics in flow-through porous media: role of electrolyte concentration. *Environmental Science & Technology*. 29, 2963-2973.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 82, 43 -92.
- McCarthy, J.F., Degueldre, C., 1993. Eds. Buffle, van Leeuwen, H.P., *Environmental Particles*, Vol. 2, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminant *Environmental Sciences & Technology*. 23, 496-502.
- McDowell-Boyer, J.M, Hunt, J.R, Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resources Research*. 22, 1901-1921.
- Meunier, A., 2005. *Clays*, Springer, Berlin, pp. 206-207.
- Missana, T., Adell, A., 2000. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 230, 150-156.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32, 559-567.
- Moreno, L., Tsang, Y.W., Tsang, C.F., Hale, F.V., Neretnieks, I., 1988. Flow and Tracer Transport in a Single Fracture: A Stochastic Model and Its Relation to Some Field Observations. *Water Resources Research*. 24, 2033-2048.

- Müllet-Vonmoos, M., Kahr, G., 1983. Mineralogische untersuchungen von Wyoming bentonit MX-80 und Montigel. NAGRA TECHNISCHER BERICHT 83-12, Suiza.
- O' Melia, C.R., 1980. Aquasols: the behavior of small particles in aquatic system. *Environmental Sciences & Technology*. 14, 1052-1060.
- Pusch, R., 1992. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals*. 27, 353-361.
- Reszat, T.N., Hendry, M.J., 2009. Migration of colloids through nonfractured clay-rich aquitards. *Environmental Science & Technology*. 43, 5640-5646.
- Rhodes, M., 2008. *Introduction to Particle Technology*, 2da edición, Jhon Wiley and Sons, West Sussex, Inglaterra.
- Ryan, J.N., Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 107, 1-56.
- Small, H., 1974. Hydrodynamic chromatography: A technique for size analysis of colloidal particles. *Journal Colloid Interface Scinces*. 48, 147-161.
- Smith, P.A., Degueldre C., 1993. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 13, 143-166.
- Song, L., Johnson, P.R., Elimelech, M., 1994. Kinetics of Colloid Deposition onto Heterogeneously Charged Surfaces in Porous Media. *Environmental Science & Technology*. 28, 1164-1171.
- Sposito, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford, University Press, New York.
- Sposito, G., 1992. Characterization of particle surface charge. In: Buffle, J., van Leeuwen, editors. *Environmental Particles*, Chelsea, Lewis Publishers, 291-314.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3era edición, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Sudicky, E.A., Frind, E.O., 1984. Contaminant Transport in Fractured Porous Media: Analytical Solution for a Two-Member Decay Chain in a Single Fracture. *Water Resources Research*. 20, 1021-29.
- Swanton, S. W., 1995. Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behaviour. *Advance in Colloid and Interface Science*. 54, 129-208.
- Tadros, Th.F., 1986. Control of the properties of suspension. *Colloid and Surface*. 18, 137-173.
- Tien, N.C., Jen, C.P., 2007. Analytical modeling for colloid-facilitated transport of N-member radionuclides chains in the fractured rock. *Nuclear Science and Techniques*. 18, 336-343.
- Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*. 27, 75- 94.

- Torkzaban, S., Bradford, S.A., van Genuchten, M. Th., Walker, S.L., 2008. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology*. 96,113-127.
- Vandergraaf, T.T., Abry, D.R.M., 1982. Radionuclide sorption in drill core material from the Canadian Shield. *Nucl. Tech.* 57, 399-412.
- Van de Weerd, H., Leijnse, A., 1997. Assessment of the effect of kinetics on colloid facilitated radionuclide transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 26, 245-256.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J Th.G., 1948. *Theory of the stability of liophobic colloids*, Elseiver, Amsterdam.
- Villar, M.V., Pérez del Villar, L., Martín, P.L., Pelayo, M., Fernández, A.M., Garralón, A., Cuevas, J., Leguey, S., Caballero, E., Huertas, F.J., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., Reyes, E., Delgado, A., Fernández-Soler, J.M., Astudillo, J., 2006. The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress. *Journal of Iberian Geology*. 32, 15-36.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y., Liu, N., 2009. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*. 100, 914-920.

# Capítulo 3

---

## Técnicas de Caracterización de Coloides

### 3.1. Introducción.

La aplicación de diferentes técnicas de caracterización es necesaria para determinar las propiedades principales de las suspensiones coloidales como, por ejemplo, la concentración, el tamaño, la carga superficial, la composición química, así como su capacidad de adsorción (superficie específica, densidad de sitios de adsorción o capacidad de cambio).

Se debe elegir la técnica de acuerdo al tipo de suspensión coloidal a estudiar según, por ejemplo, si es muy diluida o concentrada y considerando su resolución y su límite de detección (LD) (Lowell *et al.*, 2004) y la preparación de la muestra a ser analizada deberá adecuarse a la técnica a emplear.

Las técnicas más comúnmente utilizadas para la caracterización de los coloides, así como la mayoría de las técnicas de análisis de superficie, pueden clasificarse según la radiación que *excita* la muestra y la radiación *detectada* después de la interacción con las partículas: fotones, electrones, iones, átomos, etc., (Degueldre, 2006).

En la Tabla 3.1 se presenta un resumen de algunas de las técnicas que se aplican para la caracterización de partículas coloidales, donde se indica y comenta la información que se puede obtener de ellas. En la tabla se resaltan en color violeta las técnicas empleadas en este estudio, que se describirán en el apartado 3.2.

**Tabla 3.1. Ejemplos de técnicas que se pueden utilizar para la caracterización de coloides. Se resaltan las técnicas aplicadas este estudio. (LD=limite de detección).**

Determinación	Método	Información	Comentarios
Composición de las partículas	Espectrometría de masas y de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES/MS)	Análisis de elementos de número atómico > 10 y concentración en masa	Elementos trazas. LD < 1 ppt
	dispersión de energía de rayos X (EDX)	Composición de elementos de número atómico > 10	Análisis semi-cuantitativo
	Difracción de electrones. Asociada a TEM	Composición química o mezcla de fases	Para estructuras cristalinas
	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Composición mineralógica	Bajos LD para compuestos químicos
Concentración y tamaño	Espectroscopia de correlación fotónica (PCS)	Tamaño medio, concentración.	Tamaño: 10-3000 nm Concentración > 1ppm
	Detección de ruptura inducida por láser (LIBD)	Tamaño medio, concentración	Muestras muy diluidas
	Contaje individual de partículas (SPC)	Distribución de tamaño	Tamaño < 50-5000 nm Muestras muy diluidas
	Fraccionamiento campo-flujo (FFF)	Tamaño, velocidad de sedimentación	Tamaño : 100 nm – 100 µm asociada a otras técnicas analíticas (ICP-MS)
Características superficiales Y microestructura	Medidas electroforéticas (EM)	Carga superficial	Potencial superficial (ζ)
	Adsorción de gases (BET)	Superficie específica y microporosidad	Aplicable a todos los sólidos
	Microscopia de transmisión electrónica (TEM)	Morfología y tamaño	Preparación por deposición de sólido en la superficie
	Microscopio electrónico de barrido (SEM)		Análisis superficial
	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)		Imágenes de alta resolución
	Atomic Force Microscopy (AFM)		No necesita preparación especial de muestra



En este estudio se han utilizado diferentes técnicas para determinar las características de los coloides empleados en los ensayos. Es importante subrayar que la combinación de varias técnicas es a menudo necesaria para obtener resultados fiables.

En especial, se ha utilizado una técnica de dispersión de luz dinámica, la espectroscopia de correlación fotónica (Photon Correlation Spectroscopy, PCS) que permite determinar el tamaño de las partículas en suspensión y su concentración. Para complementar la información de algunos ensayos experimentales y, para aportar datos de distribución de tamaños, fueron empleadas la técnica de conteo individual de partículas (Single Particle Counting, SPC), otra técnica de dispersión de luz, y la técnica de detección de ruptura inducida por láser (Laser Induced Breakdown Detection, LIBD). Las últimas dos técnicas mencionadas son especialmente adecuadas para el estudio de muestras muy diluidas ( $<1$  ppm) y la detección de coloides pequeños ( $< 100$  nm).

La concentración inicial de las partículas en suspensiones concentradas y preparadas en laboratorio, se ha determinado mediante gravimetría. Sin embargo, en diferentes ensayos se ha necesitado estimar la concentración de partículas a través de las técnicas ópticas antes mencionadas. Es importante mencionar que la medida de concentración que se obtiene con estas técnicas depende del tipo y el tamaño de los coloides (Ledin et al., 1993) ya que no todos los coloides proporcionan la misma respuesta óptica. Por esa razón, para la determinación de la concentración coloidal, con técnicas como el PCS o el LIBD, se debe siempre recurrir a curvas de calibración, como se detallará más adelante.

La composición química de las partículas se determinó por métodos analíticos estándar, como la espectrometría de masas y de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission/Mass Spectroscopy (ICP-AES/MS) y mediante técnicas de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray analysis, EDX) asociadas a microscopías electrónicas de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM).

La morfología de los coloides se estudió con técnicas de microscopía electrónica de barrido convencional como el SEM y de alta resolución como el FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy).

A continuación, se describen con más detalle las principales técnicas que se han utilizado en este estudio para la caracterización de los coloides y los fundamentos teóricos de su funcionamiento.

## 3.2. Determinación del tamaño de los coloides.

### 3.2.1. Espectrometría de correlación fotónica (Photon Correlation Spectroscopy, PCS).

#### **Fundamentos teóricos.**

El PCS es una técnica de dispersión de luz dinámica que se emplea generalmente para determinar el tamaño medio y la concentración de los coloides en suspensión acuosa. La misma técnica se puede además utilizar para evaluar la estabilidad de los coloides, estudiando su cinética de coagulación a través de medidas resueltas en el tiempo (Time-Resolved Dynamic Light-Scattering).

Básicamente, el sistema de medida está compuesto por un haz del láser focalizado de longitud de onda y polarización conocidas que incide en una muestra y por un fotodetector que detecta el número de fotones dispersados a un ángulo determinado y conectado, a su vez, a un autocorrelador para el estudio de la señal recibida.

El principio básico de la técnica PCS está fundado en el hecho de que las partículas suspendidas en un líquido están sometidas al movimiento Browniano, el cual provoca fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por las partículas. Estas fluctuaciones están relacionadas con el tamaño de las partículas ya que las más grandes se mueven a menor velocidad que las más pequeñas. El coeficiente de difusión de los coloides en una fase acuosa depende de su tamaño, según la ecuación de Stokes-Einstein.

El estudio de la dinámica del sistema se lleva a cabo analizando las funciones de autocorrelación de las señales producidas por la luz dispersada: así se determina la distribución de velocidades de las partículas en movimiento y su coeficiente de difusión. Básicamente un correlador mide el grado de similitud entre dos señales durante un cierto periodo de tiempo. Para tiempos muy pequeños, las variaciones en las señales de luz son pequeñas, ya que las partículas recorren trayectorias cortas. Esto significa, en términos estadísticos, que las posiciones de las partículas en periodos de tiempo cortos se correlacionan muy bien. El correlador tiene distintos canales cada uno de los cuales mide los cambios en las fluctuaciones de la luz para un tiempo dado, en el rango de ns- $\mu$ s.

Si definimos la señal de la intensidad de luz dispersada como una función  $I(t)$  dependiente del tiempo, la función de autocorrelación  $G(\tau)$  de esta señal viene dada por la siguiente expresión:

$$G(t) = \int_0^{\infty} I(\tau) \cdot I(t + \tau) d\tau \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde  $\tau$  es el intervalo de tiempo.

Esta función representa la correlación de la intensidad medida a un tiempo  $t_o$  y la medida posterior a un tiempo  $t_n$  ( $t_n = t_o + \tau$ ).

En el caso de suspensiones monodispersas, la curva de la función de correlación de la intensidad es una exponencial decreciente de esta forma:

$$G(t) = 1 + \exp(-\Gamma t) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde  $\Gamma$  (-) es la constante de decaimiento, o inversa del tiempo de correlación ( $\tau^{-1}$ ) que representa las propiedades de difusión de las partículas. Una partícula esférica de radio  $R_H$  producirá una función de correlación  $\Gamma$  que se corresponde con la anchura del espectro de luz dispersada (definida como la mitad de la anchura a la mitad de altura del máximo de intensidad) y que es proporcional al coeficiente de difusión de las partículas:

$$\Gamma = (D(q_D))^2 \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de las partículas y  $q_D$  es el vector de dispersión (diferencia entre el vector de onda inicial y el incidente) que se expresa como:

$$|q_D| = \frac{4n\pi}{\lambda_L} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde  $n$  es el índice de refracción del fluido,  $\lambda_L$  es la longitud de onda del láser y  $\theta$  es el ángulo de dispersión.

En el caso real de muestras polidispersas (con coloides de distinto tamaño), se puede hacer el análisis de los datos descrito por (Koppel, 1972) (cumulant analysis), simulando la función de autocorrelación con una función del tipo:

$$\ln(G(t)) = p_1 + p_2 \cdot t + p_3 \cdot t^2 + p_4 \cdot t^3 + \dots \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde el término  $p_2$ , que depende de las propiedades del instrumento de medida, está directamente relacionado con el coeficiente de difusión medio de las partículas presentes en el medio.

En el caso de sistemas polidispersos, se usa el coeficiente de polidispersividad  $\frac{2 \cdot p_3}{(p_2)^2}$ , en la Eq. 3.3, un número que varía desde 0 a 1, para indicar la anchura de la distribución de tamaño con respecto al valor medio. El valor cero correspondería a una muestra perfectamente monodispersa mientras que el 1 indicaría alta polidispersividad.

Así, el análisis de la función de autocorrelación obtenida, para un período de tiempo dado y con un número suficiente de puntos, permite calcular el coeficiente de difusión ( $D$ ) de las partículas debido al movimiento Browniano. Finalmente, el tamaño de las partículas se determina mediante la ecuación de Stokes-Einstein que relaciona el radio de las partículas con la viscosidad del medio ( $\eta$ ) y el coeficiente de difusión ( $D$ ).

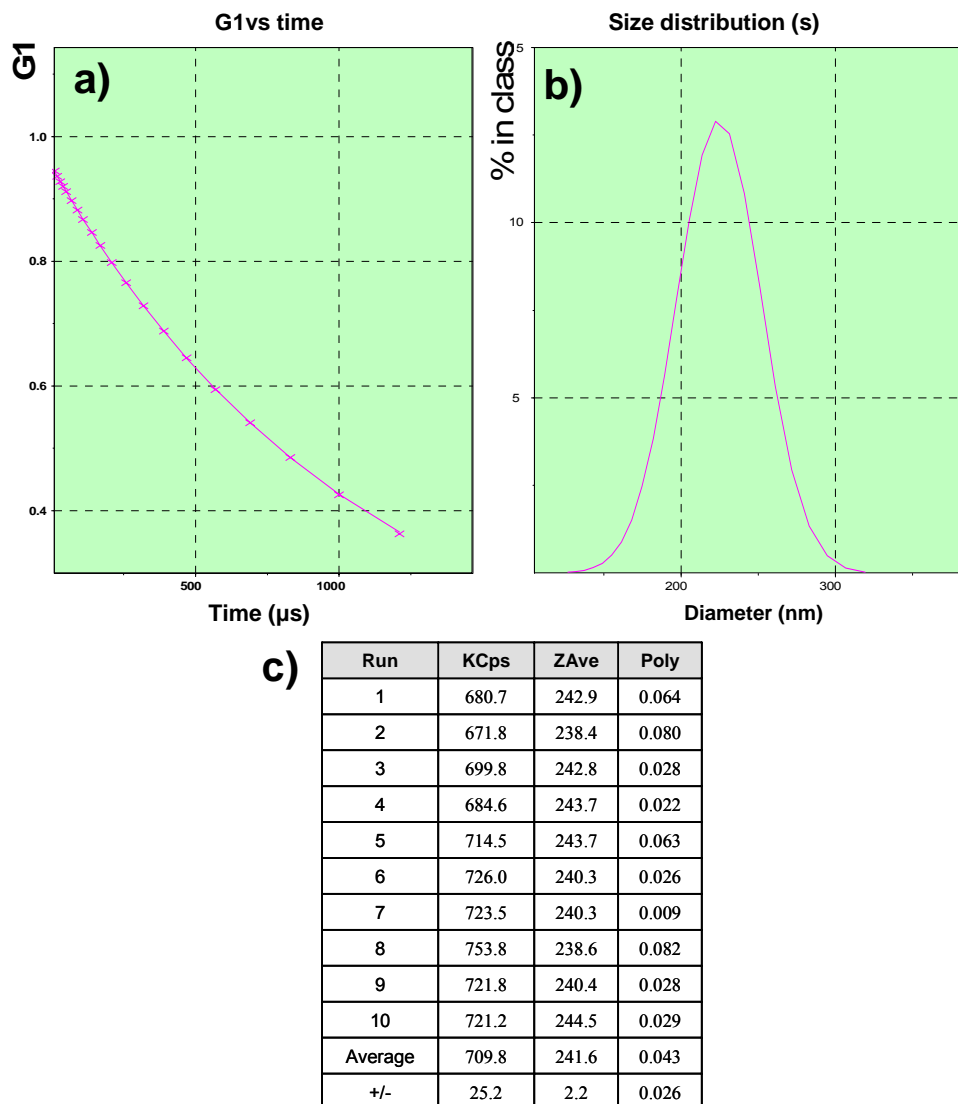
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \Rightarrow R_H = \frac{kT}{6D\eta\pi} \quad \text{Ec. 3.6}$$

donde  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. De esta forma se puede calcular el radio hidrodinámico medio de la partícula,  $R_H$ . Cualquier factor que afecte al coeficiente de difusión afectará la medida del radio de la partícula como, por ejemplo, la temperatura.

Además hay que considerar que, en las medidas de PCS, el tamaño que se mide (o hidrodinámico) es el de una hipotética esfera que difunde a la misma velocidad que la partícula que examinemos, la cual en realidad, puede ser asimétrica y parcialmente hidratada.

En la Figura 3.1 se presenta un ejemplo de los resultados de la medida de PCS del tamaño de partículas de látex de 220 nm. La Figura 3.1a muestra la función de autocorrelación ( $GI$ ) de las partículas de látex de 220 en función del tiempo: como se puede observar la curva puede ser simulada con una función exponencial decreciente.

A través de la simulación de la curva de autocorrelación se determina  $D$  y el diagrama del tamaño medio de partícula (Figura 3.1b). La anchura del pico dependerá de la polidispersividad de la muestra.



**Figura 3.1. Medida de PCS para coloides de látex de 220 nm: a) Función de autocorrelación (*GI*); b) Distribución de tamaño de partículas (Size distribution) en nm; c) Resultados obtenidos en 10 medidas: eventos de dispersión (cuentas por segundo (KCps)), tamaño medio (ZAve) en nm y polidispersividad (Poly).**

En la Figura 3.1c se presenta una tabla resumen de los parámetros obtenidos en 10 repeticiones de la medida: intensidad de la señal (cuentas por segundo, KCps), diámetro medio de partícula (ZAve) en nm y polidispersividad (Poly). En este ejemplo, se observa como para una solución monodispersa (solución comercial de látex de 220 nm) se cumple el criterio de baja polidispersividad ( $0.043 \pm 0.024$ ), así como se aprecia la reproducibilidad de las medidas.

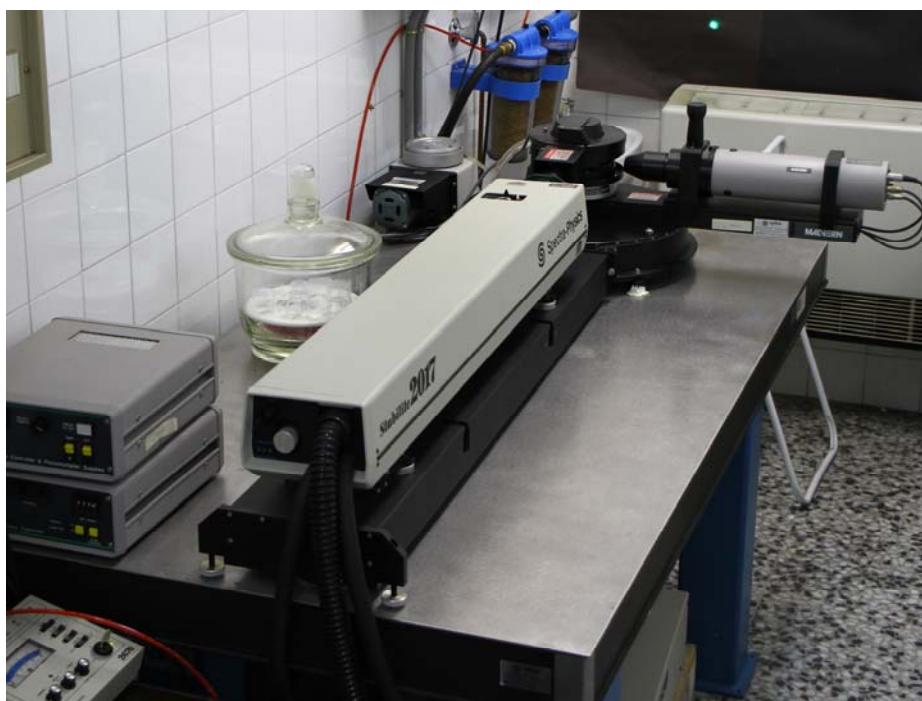
**Principio de operación y características técnicas de los equipos de PCS.**

Las medidas de PCS se realizaron con dos equipos ubicados en los laboratorios del CIEMAT. En la Figura 3.2 se presenta una fotografía del banco óptico con el sistema de PCS del laboratorio de coloides y la Figura 3.3 muestra la unidad de PCS (NanoS), más recientemente adquirida, ubicada en la instalación radiactiva IR-08 del CIEMAT.

El principal equipo de medida de PCS, utilizado en este estudio, es el sistema Malvern 4700c de la Figura 3.2. Este sistema permite el análisis de distribución de tamaño de partículas entre 1 nm y 3  $\mu\text{m}$ , en suspensiones con concentración de 1 a 1000 ppm, aproximadamente.

Este sistema consiste en un banco óptico con un láser, un detector/fotomultiplicador y una cubeta porta-muestra con un termostato. El detector está montado en un brazo rotativo con un goniómetro de precisión.

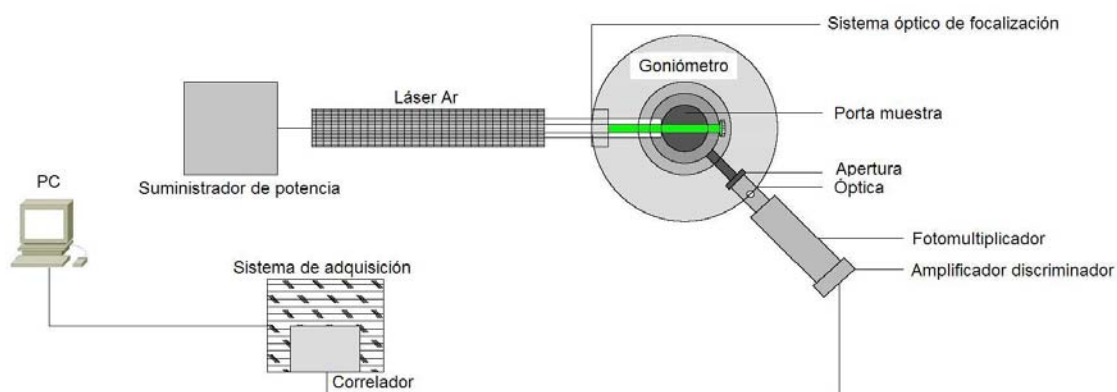
El espectrómetro-goniómetro de gran precisión está controlado por ordenador, conectado con un correlador 7032 Multi-8 de Malvern, con una capacidad de procesamiento de 8 x n bits y hasta 264 canales de datos.



**Figura 3.2. Sistema experimental empleado para medidas de PCS en el CIEMAT.**



**Figura 3.3. Nuevo sistema compacto de PCS (NanoS) instalado en la instalación radiactiva IR-08 (CIEMAT).**



**Figura 3.4. Esquema de la técnica de espectrometría de correlación fotónica (PCS).**

La Figura 3.4 muestra un esquema de los componentes del PCS usado en este estudio. Utiliza un láser de argón (Spectra Physics) de energía máxima 4W. La energía que se utiliza de forma habitual es de 1 W. La longitud de onda del haz es de 514 nm.

El PCS está diseñado para medir pequeños volúmenes de muestras de suspensiones coloidales. Sin embargo, no es oportuno usar muestras muy

concentradas para evitar fenómenos de doble dispersión que pueden falsear los resultados.

Un contador de fotones detectados en la pantalla de control, permite ajustar la condición adecuada para la medida. A la salida del sistema fotodetector se analiza la señal por medio de un correlador asociado a un ordenador, que actúa a la vez de sistema de análisis y control.

El tiempo de muestreo puede variar de 50 ns a 1 s y el sistema de tiempo variable permite seleccionar ocho tiempos de muestreo, separados para una acumulación optimizada de datos, siendo equivalente a una correlación lineal de hasta 65-536 canales.

Para partículas de tamaño de 30 a 500 nm se utiliza un tiempo de muestreo de 3 hasta 10  $\mu$ s. El sistema de medida utiliza un correlador digital (que puede funcionar en serie o paralelo), que mide la intensidad de luz.

En este trabajo se ajustó en modo serie, con un tiempo de muestreo de 10  $\mu$ s en la mayoría de los casos. El tiempo de adquisición fue de 60 segundos. En general, cuanto más tiempo dure la medida (mayor tiempo de adquisición), cuantos más fotones se detectarán y menor será el ruido de la señal.

La posición del fotomultiplicador, con respecto al haz del láser fue siempre de 90 °C.

Antes de cada ensayo, se verifican las condiciones de medidas con patrones de coloides de concentración conocida y se realizan los ajustes necesarios para la optimización de las medidas (alineación del láser y del fotomultiplicador).

Más recientemente, nuestro grupo adquirió un nuevo sistema PCS más moderno y compacto (ZetaSizer NanoS de Malvern, Figura 3.3) que se instaló el laboratorio radiactivo.

Esta adquisición permitió un enorme avance en el estudio del transporte de los radionucleidos en presencia de coloides, ya que fue posible medir la actividad del RN y la concentración de coloides en las mismas muestras.

El sistema incluye un haz láser de longitud de onda de 633 nm y energía de 15 mW. Los principios básicos del sistema son similares a los descritos anteriormente; la mayor diferencia reside en el hecho de que el fotomultiplicador está colocado a 173° con respecto al haz principal del láser y que se detectan fotones retrodispersados, mejorando en las prestaciones del sistema.



Además, en este sistema se puede medir en condiciones de flujo continuo y con cantidad de muestras muy pequeñas (120 µL), especialmente adecuadas para medir muestras radiactivas.

### 3.2.2. Contaje individual de partículas (Single Particle Counting, SPC).

#### Fundamentos teóricos.

Otra técnica de dispersión de luz utilizada en este estudio es el contaje Individual de Partículas (SPC). Esta técnica permite determinar distribuciones de tamaño y concentración de suspensiones coloidales.

En el SPC, se hace pasar una suspensión coloidal muy diluida a través de una línea de flujo en un tubo capilar, donde se hace incidir un láser. Las partículas en movimiento dispersan la luz del láser; la intensidad de esta luz dispersada depende del ángulo de dispersión, de la longitud de onda del haz incidente, del índice de refracción y de la forma y el tamaño del coloide.

Si el tamaño del coloide es parecido a la longitud de onda del haz de láser, y si la medida de la intensidad se realiza en un ángulo amplio, la luz dispersada muestra una relación monótona con el tamaño del coloide que conduce a su determinación inequívoca. Más detalles sobre ésta técnica se pueden encontrar en Berne y Pecora (1976).

La característica más importante de esta técnica es que la detección es partícula por partícula, con lo que permite la medición de muestras de aguas naturales de alta polidispersividad (Chu, 1974; Holthoff *et al.*, 1996). El uso de varios detectores, para la discriminación exacta de distintos rangos de tamaños hace que sea muy adecuada para una medida de las distribuciones de tamaños.

El principio físico de esta técnica se basa en el hecho de que la distribución del tamaño de los coloides es continua y que la distribución normal de tamaños puede ser descrita por la ley de Pareto (Degueldre *et al.*, 1996a, 1996b):

$$\frac{d[N]}{dD_T} = A \cdot D_T^{-p} \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde  $A$  y  $p$  son constantes (en intervalos de tamaño),  $D_T$  (nm) es el diámetro de la partícula y  $[N]$  (mL<sup>-1</sup>) es la concentración de coloides acumulada para el diámetro  $D_T$ .

Para  $p > 1$ , y para tamaños de partícula entre el mínimo valor analizado  $D_T(m)$  y el máximo considerado  $D_T(M)$ , la distribución acumulada de tamaño es igual a:

$$[N] = \frac{A}{p-1} \cdot \{D_{T(m)}^{(1-p)} - D_{T(M)}^{(1-p)}\} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Experimentalmente, la concentración de coloides obtenida por integración (Ec.3.8) se puede determinar desde un valor mínimo de  $D_T$ , por ejemplo: el valor del límite de detección del instrumento, hasta el valor de máximo tamaño (1000 nm) en el cual los coloides se encuentran en concentraciones apreciables. El parámetro  $p$  puede tomar diferentes valores en función del proceso de generación de los coloides. Por ejemplo, cuando los coloides o partículas son producidas por procesos de erosión,  $p$  adquiere un valor de 4 (Lerman, 1979).

La evaluación de la concentración coloidal se puede hacer en unidades de masa usando la densidad promedio del coloide ( $\rho$ ). Para expresar la concentración del número de coloides  $[\tilde{N}]$  en concentración de coloides en masa se debe asumir su densidad y su forma. Si se considera que las partículas coloidales son de forma esférica, la expresión se convierte en:

$$\frac{d[\tilde{N}]}{dD_T} = \frac{\rho \cdot \pi \cdot D_T^3}{6} \cdot \frac{d[N]}{dD_T} \quad \text{Ec. 3.9}$$

que puede expresarse en  $\mu\text{g/mL}$ .

### **Principio de operación y características técnicas del equipo SPC.**

Las medidas de SPC se llevaron a cabo en el Paul Scherrer Institut (PSI-Laboratory Waste Management, Suiza), en el equipo que se muestra en La Figura 3.5. El sistema empleado en este estudio consiste en dos contadores de partículas PMS (Particle Measuring System, Inc.) modelos HSLIS-M50 y HVLIS C200 y un fotodetector (micro laser particle spectrometer,  $\mu\text{LPS}$ ). El equipo está formado por un sistema de condensación óptica, el láser incidente, fotodetectores y un analizador de la intensidad de pulsos.

Las muestras deben ser muy diluidas, ya que, como hemos mencionado antes, el sistema está diseñado para contar los coloides que cruzan el haz de luz, de uno en uno. El sistema también necesita aguas ultra-puras, para diluir las muestras antes de ser analizadas.

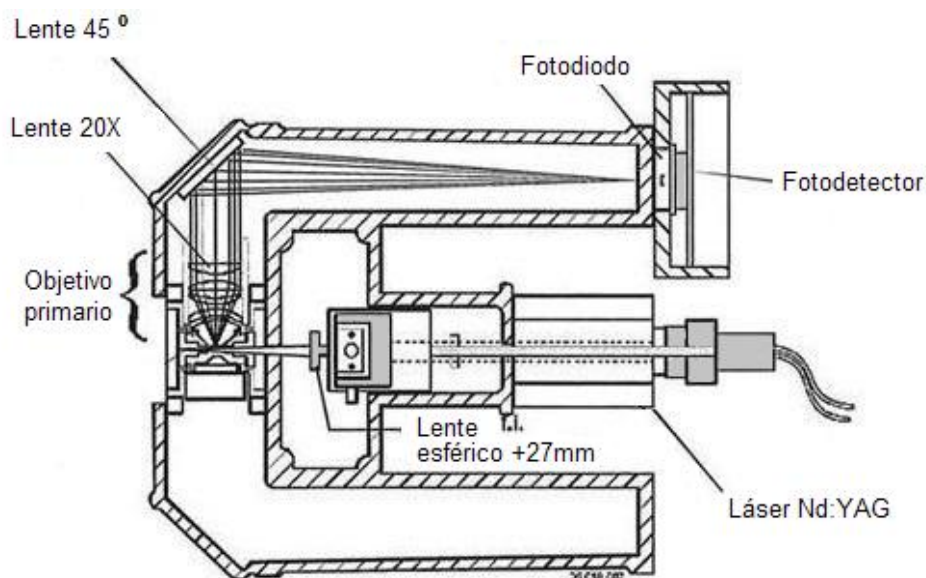


**Figura 3.5. Single Particle Counting del PSI (Paul Sherrer Institut, Suiza).**

Cada partícula produce un destello de luz que se convierte en un pulso eléctrico a través de un fotodiodo que transforma la señal en datos digitales. Las partículas del mismo tamaño que transitan por el rayo láser producen pulsos de igual intensidad y pulsos de ancho finito. El esquema del montaje se puede apreciar en la Figura 3.6.

Se hace incidir un haz de láser en la muestra, que se encuentra en una cubeta de silicio fundido, utilizando un sistema óptico de condensación. La óptica de condensación consiste en un conjunto de lentes (objetivos). La luz dispersada por las partículas se recolecta por el objetivo primario y se transmite al fotodiodo.

En el SPC se utiliza un láser polarizado en estado sólido de 30 mW, de longitud de onda de 780 nm con distribución geométrica de potencia del haz en forma gaussiana (modo TEM<sub>00</sub>). La salida del láser está colimada y se enfoca formando el haz deseado en la sección transversal del volumen de muestra.



**Figura 3.6. Diagrama experimental del Single Particle Counter HSLIS-M50.**

La sección transversal del haz de luz incidente en el centro de la muestra es de forma elíptica con 20 mm de radio. Para generar en el láser la sección trasversal en forma elíptica, el láser se condensa por una lente esférica de +27 nm. El plano de polarización del láser se rota para generar la máxima señal a lo largo del eje ortogonal, telecéntrico con el objetivo colector.

El objetivo primario (colector) tiene a su vez un elemento de enfoque que produce una ampliación 20:1 de las imágenes de la partícula. La partícula se visualiza en una la fila de fotodiodos.

El fotodetector (compuesto por un conjunto de fotodiodos) es un dispositivo eléctrico sensible a la luz; cuando las partículas dispersan la luz, el fotodetector identifica los destellos de luz y los convierte en una señal eléctrica o pulso. Las partículas pequeñas producen pequeños pulsos de luz y las partículas grandes pulsos de energía mayor. Un amplificador convierte los pulsos a un voltaje proporcional mediante un sistema de referencia que compara el voltaje del fotodiodo con señales análogas internas.

Este sistema óptico, en combinación con el láser incidente en el campo de visión de la muestra, permite definir una región adecuada de intensidad uniforme para realizar medidas reproducibles, independiente del perfil gaussiano del haz del láser.

Estos pulsos son enviados a un analizador de amplitud de pulsos (pulse height analyzer, PHA). El PHA examina la magnitud del pulso y coloca su valor en un canal

de tamaño apropiado, llamado intervalo. Los intervalos contienen los datos de cada pulso que corresponden a los tamaños de partículas.

El HSLIS-M50 tiene 4 canales para detectar partículas desde 50 a 200 nm en rangos de tamaños de 50 nm. El HVLIS C200 tiene 8 canales y detecta partículas desde 200 nm a 5000 nm. La inyección de la muestra, en la corriente principal de agua desionizada, se realiza mediante una bomba volumétrica de alta precisión (DESAGA KP 200). Esta combinación del monitor de partículas individuales y espectrómetro permite contar 13 clases de tamaños (50 a 5000 nm).

Para hacer las medidas, se inyectan a la corriente de agua aproximadamente 100 mL de la muestra a un flujo de 33.33 mL/min y se mezcla en un flujo turbulento mediante la continua inyección de agua. Luego la muestra se divide en dos líneas de 100 y 400 mL/min para ser analizadas por el HSLIS-M50 y el HVLIS C200 respectivamente. La calibración de la concentración y del tamaño medido por el instrumento se realiza periódicamente con soluciones estándares monodispersas de látex.

### **3.2.3. Detección de ruptura inducida por láser (Laser Induced Breakdown Detection, LIBD).**

#### **Fundamentos teóricos.**

La técnica de la detección de ruptura inducida por láser (LIBD) sirve para medir concentraciones muy bajas de coloides de pocos nanómetros ( $< 100$  nm), que no es posible medir con otras técnicas convencionales de dispersión de luz, como el PCS, debido a la menor sensibilidad de las mismas (Bundschuh *et al.*, 2001; Kitamori *et al.*, 1988). El principio de la técnica LIBD está basado en la ruptura dieléctrica que sufren las partículas de una muestra al ser incididas con rayo láser de corta duración y con densidad de energía suficiente como para producir un plasma.

Cuando se ilumina un material dieléctrico con un láser de energía suficientemente alta, se produce una cascada de electrones que se acompaña a la vaporización e ionización del material que además pierde sus características dieléctricas. La onda acústica que acompaña la generación del plasma puede utilizarse para "contar" partículas tanto en líquidos como en gases y la formación del plasma depende del umbral de ruptura dieléctrica (*breakdown*) del material.

La ruptura que sufre la partícula se observa por medio de detección foto-acústica o por monitorización óptica. Ya que el umbral de energía para incitar la ruptura en los sólidos es menor que para los líquidos o gases, la ruptura puede ser generada selectivamente sobre las partículas de una solución usando un pulso de energía adecuada evitando la ruptura en el agua pura (Bundschuh *et al.*, 2001).

Se puede evaluar la densidad numérica de partículas en la solución, contando el número de eventos de ruptura en relación con un número predefinido de disparos de láser (probabilidad de ruptura) (Walther *et al.*, 2002). La probabilidad de ruptura,  $h_{bd}$ , se define como el número de medidas de eventos de ruptura dividido entre el número total de pulsos de láser aplicados a cada medida y puede tener un valor entre 0 y 1. La probabilidad de ruptura depende de la potencia del pulso del láser,  $P_a$ , así como de la concentración de la partícula, tamaño y composición del material. Para partículas monodispersas, en una cierta parte del volumen enfocado  $P_a$  es mayor o igual al de la partícula dependiente del umbral de ruptura,  $P_{A, crit}(T)$ . Esta región se define como volumen efectivo de visión,  $V_{eff.,F}(T)$ , de una partícula  $T$ . La probabilidad de ruptura se determina por la probabilidad de que  $h_{n_T \geq 1}$  encuentre una o más partículas dentro de  $V_{eff.,F}(T)$ , durante la irradiación del pulso láser. Debido a que el número de partículas,  $n_T$ , dentro de  $V_{eff.,F}(T)$ , es mucho menor que el número de partículas en la muestra microscópica, la probabilidad de ruptura puede expresarse mediante la siguiente expresión basada en la estadística binomial (Scherbaum *et al.*, 1996).

$$h_{bd} \equiv h_{n_T \geq 1} = 1 - h_{n_T = 0} = (1 - c_T \cdot V_T)^{\frac{V_{eff.,F}(T)}{V_T}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

donde:

$c_T$	densidad del número de partículas de la muestra
$V_T$	volumen de la partícula
$N_F$	$V_{eff.,F}(T)/V_T$
$h_{n_T = 0}$	probabilidad de encontrar ninguna partícula en $V_{eff.,F}(T)$

El tamaño de partícula se obtiene mediante la determinación de la probabilidad de ruptura a diferentes densidades de energía. El plasma generado en el evento de ruptura es monitoreado con una cámara CCD adaptada a un microscopio. El sistema óptico almacena en la memoria del ordenador, una serie de imágenes de los eventos de ruptura de las partículas. Luego se representa la distribución de la intensidad óptica

en 2D del plasma (eventos de ruptura). Usando un software de procesamiento de imágenes, la localización de un evento individual se evalúa dentro de la región del foco del pulso del láser por medida de las coordenadas x-y de la emisión de ruptura. La representación gráfica de las coordenadas, de los 4000 eventos registrados proporciona una proyección 2-D del área enfocada por el láser en el plano de los ejes del láser. La extensión espacial de la distribución de los eventos de ruptura en el área enfocada por el láser es función directa del tamaño de partícula (Bundschuh *et al.*, 2001).

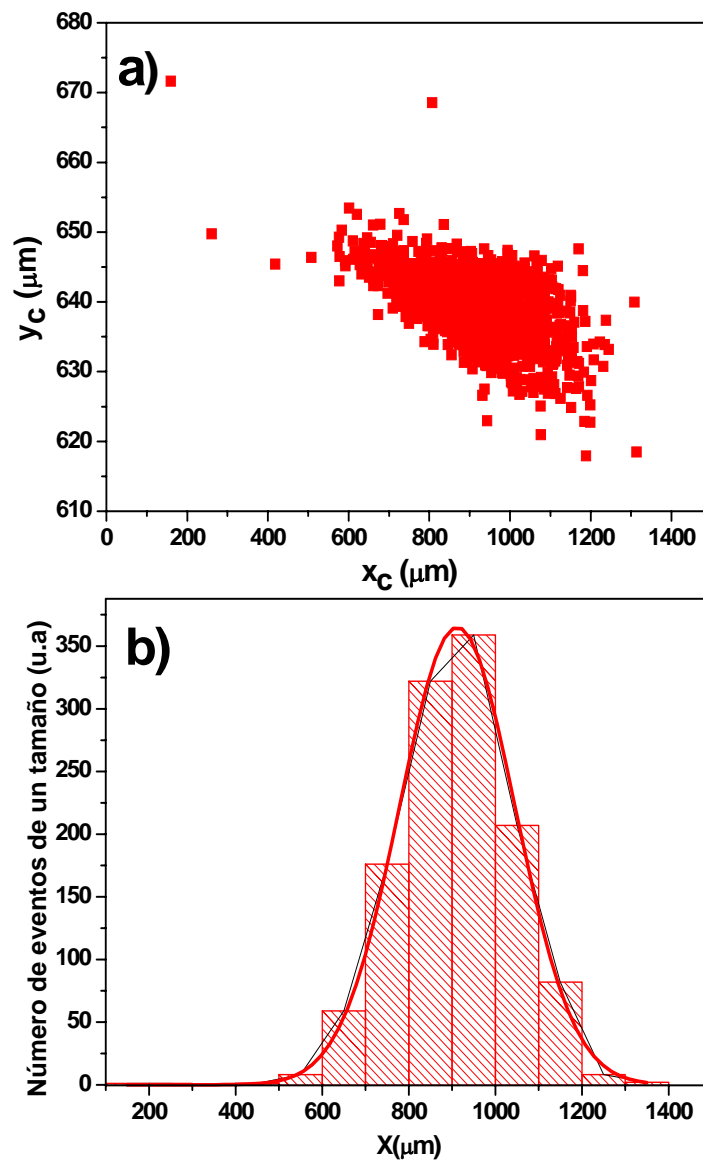


Figura 3.7. Detección mediante medidas LIBD de a) Proyección en el plano x-y de los eventos de ruptura registrados en el área enfocada por el haz de láser; b) Distribución de tamaño de las partículas detectadas en el haz de láser.

En la Figura 3.7 se aprecia un ejemplo de los diagramas obtenidos mediante las medidas por LIBD en una muestra de agua natural granítica proveniente de la galería FEBEX del GTS. En la Figura 3.7a muestra se aprecia la representación en coordenadas x-y de los eventos de ruptura registrados en el área que enfoca el haz del láser y en la Figura 3.7b la distribución de eventos (número de eventos) registrados para cada tamaño.

### **Principio de operación y características técnicas del equipo LIBD.**

El equipo usado para las medidas se encuentra en las instalaciones del Forschungszentrum Karlsruhe (FZK-INE, Institute for Nuclear Waste Disposal, Alemania) y la unidad móvil para mediciones LIBD es la que se muestra en la Figura 3.8.

El sistema utilizado consiste en un láser pulsado (p.e. Nd-YAG) con longitud de onda de aproximadamente 532 nm cuyo haz incide en la muestra que está contenida en una celda de cuarzo. El haz pasa por un atenuador que permite obtener la energía deseada. Para la medida de las ondas acústicas se utiliza un transductor piezoeléctrico (PZT) encapsulado en un tubo de acero conectado a una pared de la celda. Al otro lado de la celda se hallan un microscopio y una cámara de CCD para la detección óptica de los eventos y la evaluación de la intensidad y coordenadas de los mismos. Un ordenador almacena la información y mediante análisis de imágenes se obtiene el tamaño de partícula (Hauser *et al.*, 2002). El esquema experimental de un sistema de LIBD se muestra en la Figura 3.9.

Al igual que el SPC, este instrumento está diseñado para contar partículas en sistemas de aguas muy diluidas, así que las muestras de inyección deben ser diluidas antes de ser medidas.





Figura 3.8. Unidad móvil utilizada en el FZK para mediciones de LIBD.

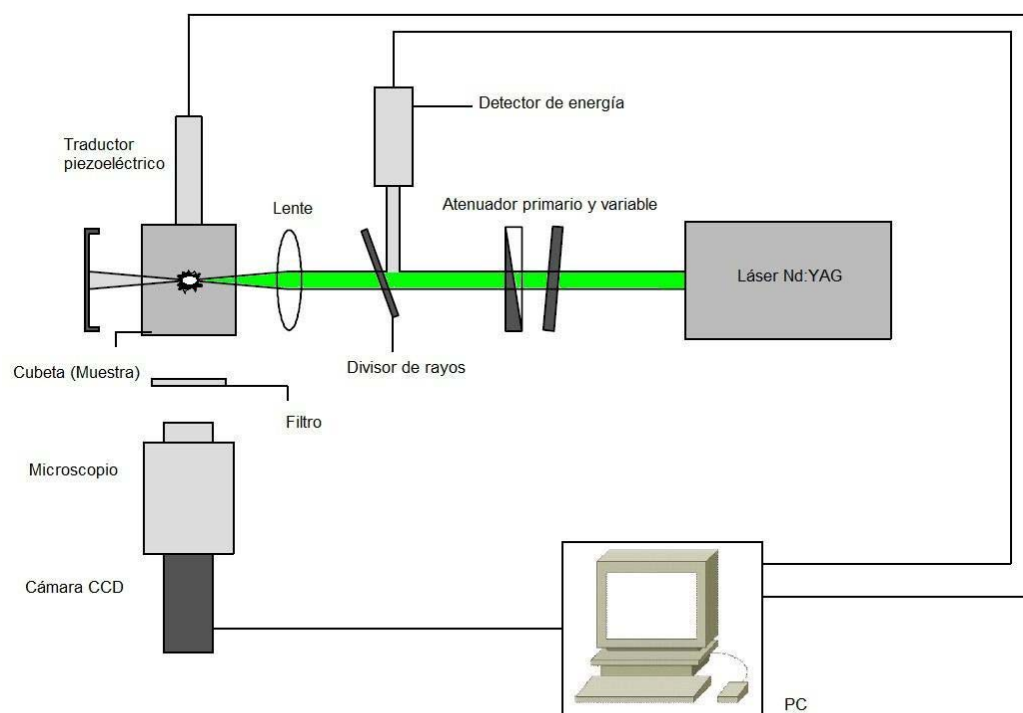


Figura 3.9. Diagrama experimental del Laser Induced Breakdown Detection.

### 3.3. Determinación de la concentración de los coloides.

La concentración de una suspensión coloidal concentrada, puede fácilmente determinarse mediante gravimetría. Para hacer las gravimetrías de las suspensiones iniciales, se han secado tres alícuotas de 50 mL de la muestra en un horno a 105 °C durante dos días y posteriormente se han pesado los sólidos secos. Si los coloides están suspendidos en un electrolito, se toman también tres alícuotas del electrolito, se secan de la misma forma que las suspensiones coloidales y, finalmente, se resta el peso del electrolito seco al peso de la suspensión seca.

Las medidas realizadas mediante PCS, u otras técnicas ópticas, en combinación con las medidas gravimétricas pueden ser utilizadas para determinar la concentración de una determinada suspensión coloidal (Ledin *et al.*, 1993).

En este estudio, la concentración de las suspensiones se determinó frecuentemente mediante la técnica del PCS, a través de calibraciones previas con muestras de concentración conocida. En algunos casos, y para comprobar las medidas hechas por PCS, se relacionó la concentración de coloides con la concentración de distintos elementos presentes en las partículas, como se verá más adelante. En estudios de muestras diluidas las técnicas de LIBD y SPC son de gran ayuda. En algunos casos, se utilizaron también medidas de turbidez para estimar la concentración / presencia de coloides.

#### 3.3.1 Concentración de coloides por PCS.

Las medidas de concentración que se obtienen mediante PCS se basan en curvas de calibración a partir de patrones de concentración inicial conocida. Se mide la respuesta del fotomultiplicador (en cuentas por segundo, KCps) en función de la concentración de patrones de concentración conocida (ppm). En condiciones de medida adecuadas, esta relación es lineal (Missana *et al.*, 2008). Sin embargo, importantes variaciones de tamaño afectan significativamente la respuesta del sistema, por lo tanto la estabilidad de los coloides es muy importante para una cuantificación precisa.

En el caso de los coloides de bentonita (CB) el límite de detección del PCS es aproximadamente de 1 mg/L.

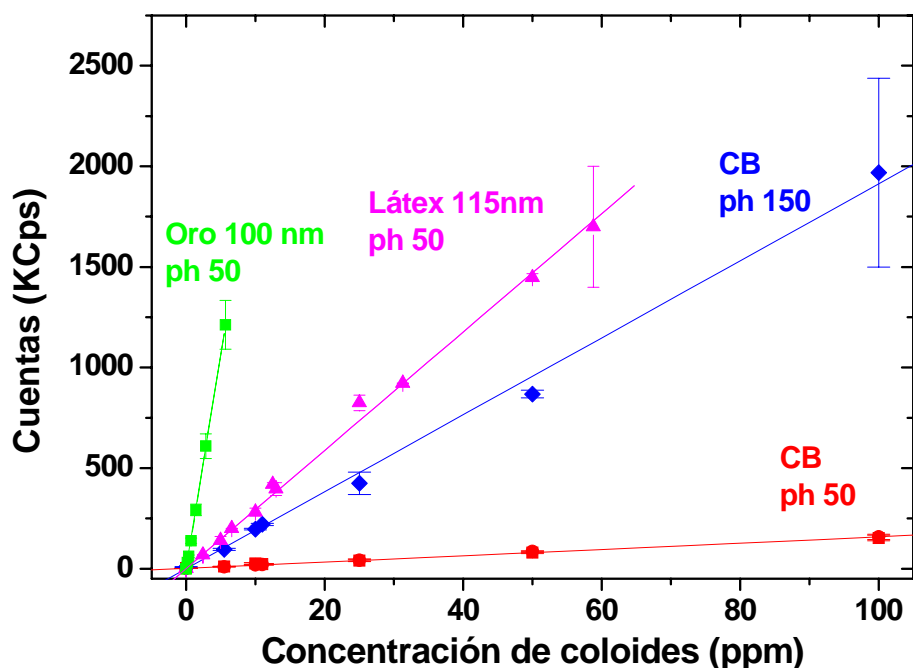


Figura 3.10. Curvas de calibración, eventos de dispersión (Kcps) vs concentración de coloides obtenidos mediante la técnica del PCS para distintos tipos de coloides (ph, indica la apertura del pinhole, diafragma, utilizado en las medidas). CB=coloides de bentonita.

Concentraciones inferiores se extrapolan basándose en la linealidad de la curva de calibración y determinando el cero (o fondo) experimentalmente, usando agua desionizada o electrolitos puros. Ejemplos de curvas de calibración obtenidas para los coloides de bentonita y látex, en distintas condiciones de medida, se observan en la Figura 3.10.

Las curvas de calibración deben ser reproducibles en los distintos días de ensayo. Para recalcular las concentraciones de coloides, se hace referencia a curvas de calibración “medias” obtenidas a través de calibraciones en distintos días de ensayo.

Para todos los sistemas coloidales utilizados (bentonita, látex, oro) se realizaron las respectivas curvas de calibración en distintas condiciones experimentales, por ejemplo, variando la apertura del diafragma, o pinhole, del fotomultiplicador, para optimizar la medida a distintas concentraciones de coloides.

### 3.3.2. Concentración de coloides por LIBD.

Se ha mencionado en la sección 3.2.3 que mediante medidas LIBD es posible determinar la concentración de soluciones muy diluidas y se ha explicado el principio fundamental de la técnica.

La concentración mediante LIBD se determina, al igual que el PCS, mediante curvas de calibración. Para generar la curva de calibración se mide la probabilidad de ruptura de diferentes tamaños de partículas en función de la energía del pulso del láser. Con este propósito se usan estándares de látex debido a que son soluciones monodispersas disponibles en un amplio rango de tamaños. A través de la Eq.3.9 se deriva la relación:

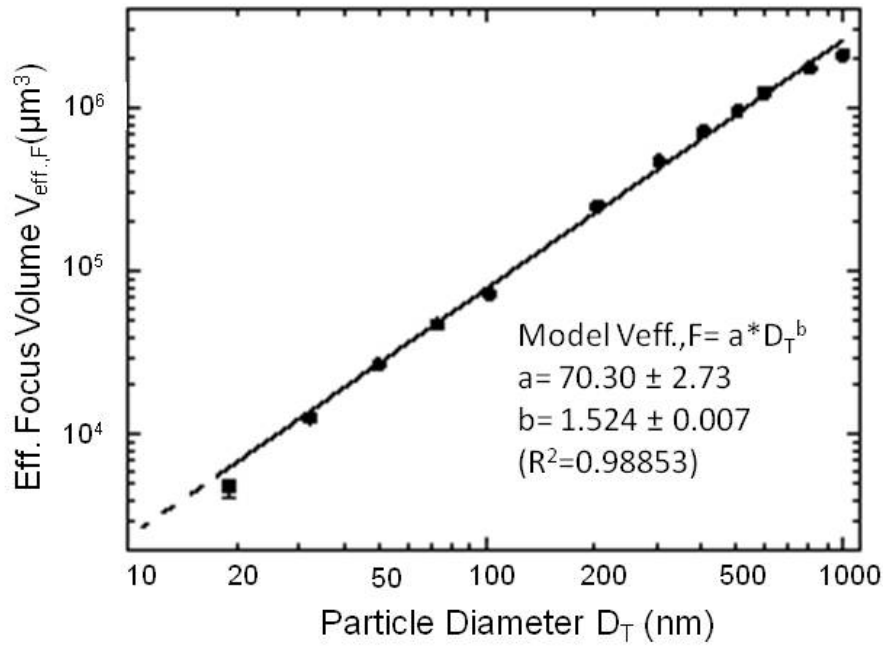
$$h_{bd} = 1 - (1 - C_p 10^{-9} (\rho_D / \rho))^{V_{eff.,F} / V_p} \quad \text{Ec. 3.11}$$

donde:

$C_p$	concentración de las partículas en ppb
$\rho_D$	masa específica de la dispersión del medio (0.998 g/cm <sup>3</sup> )
$P$	densidad de las partículas
$V_p$	Volumen de una partícula $(4/3)\pi(D_T/2)^3$

Empleando los látex de diferentes tamaños (19 nm - 993 nm), la probabilidad de ruptura ( $h_{bd}$ ) se mide en función de la concentración de la partícula ( $C_p$ ) para cada dispersión producida por cada tamaño de partícula. La distribución de tamaño estudiada por PCS y verificada por SEM, de cada tamaño de partícula (Bundschuh, 2001) permite establecer una relación entre el volumen efectivo de visión,  $V_{eff.,F}$  (m<sup>3</sup>) y el diámetro de la partícula ( $D_T$ ):

$$V_{eff.,F} = 70.3 \cdot 10^{-18} D_T^{1.52} \quad \text{Ec. 3.12}$$



**Figura 3.11.** Relación entre el volumen efectivo de visión,  $V_{eff.,F}(\mu\text{m}^3)$  y el diámetro de la partícula ( $D_T$ ) calculada para un amplio rango de tamaños de partículas de látex extraída del estudio de Hauser *et al.* (2002).

En los ensayos realizados por Hauser *et al.* (2002) se observó que esta relación muestra un comportamiento lineal en un amplio rango de tamaños de partículas (Figura 3.11).

Por medio de esta curva de calibración, se puede determinar la concentración (ppb) de coloides en una muestra a través de los eventos de ruptura medidos (Ec. 3.9), transformando la Ec.3.12 en:

$$C_P = 10^9 (\rho / \rho_{D_T}) (1 - (1 - h_{bd})^{V_P / V_{eff.,F}}) \quad \text{Ec. 3.13}$$

### 3.3.3. Concentración de coloides por medida de elementos traza.

Para dar soporte a las medidas de concentración obtenidas por PCS, sobre todo en el caso de la medida de coloides de bentonita, se midieron las concentraciones de algunos elementos traza en las suspensiones por medio de la técnica de ICP-MS. En los estudios realizados por Missana *et al.* (2008) se observó que existían relaciones lineales entre la concentración de elementos como el Al, Mg, Fe y Ti y la concentración de coloides de bentonita (Figura 3.12).

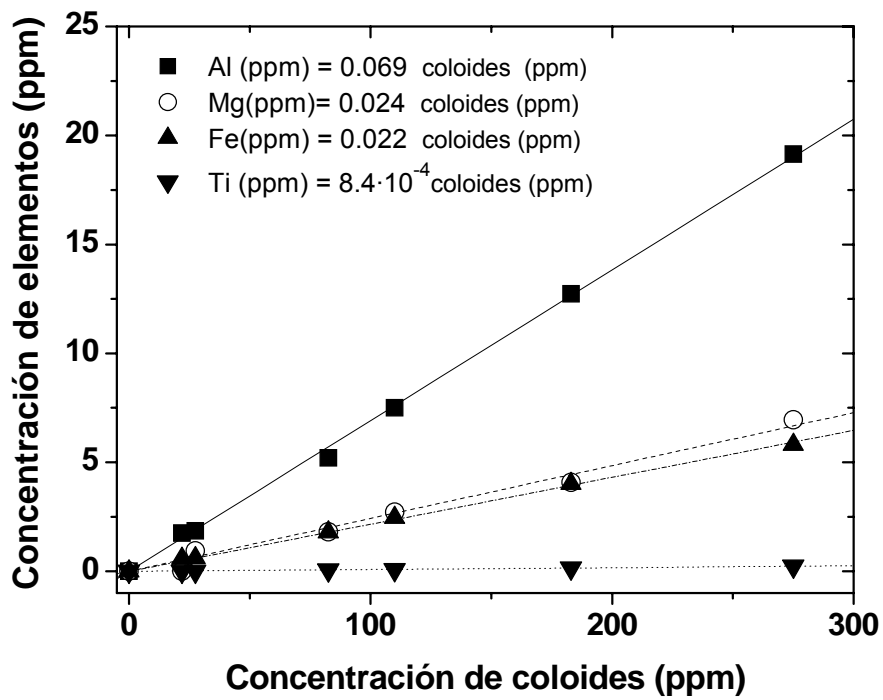


Figura 3.12. Relaciones lineales entre la concentración de algunos elementos y la concentración de coloides de bentonita extraídas del estudio de Missana *et al.* (2008).

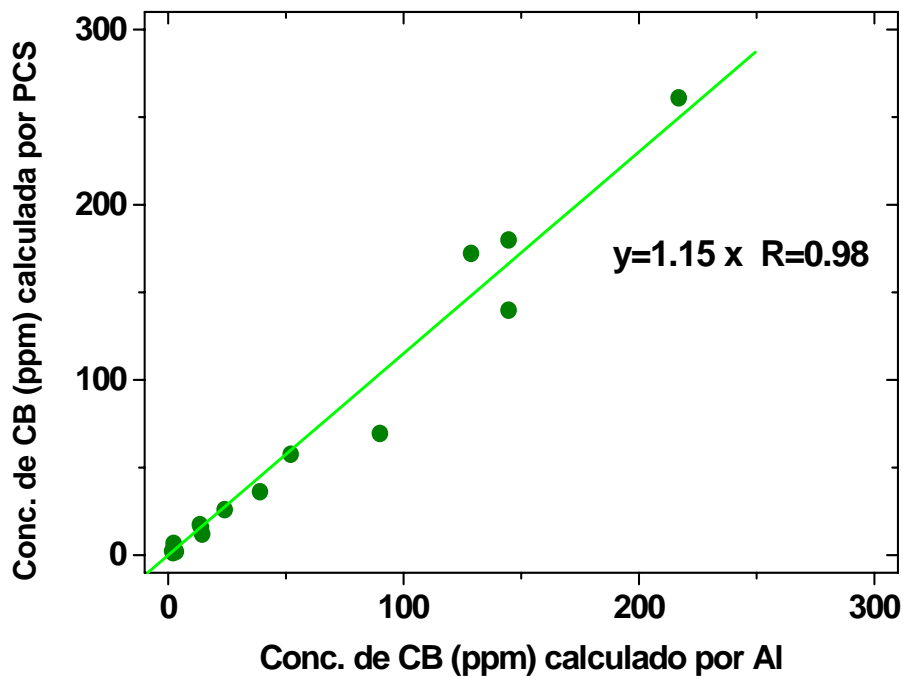


Figura 3.13. Relación entre la concentración de coloides de bentonita (CB) obtenidas por medidas de PCS y a través de medidas directas de Al.

En dicho estudio se observó que la relación entre la concentración de aluminio y la concentración de coloides es menor de la que se estima utilizando la fórmula estructural de la bentonita, de acuerdo con una menor densidad de los coloides hidratados en suspensión, respecto a la arcilla seca.

Se han comparado las concentraciones de coloides de bentonita obtenidas por PCS con las que se han obtenido directamente a través de las medidas de aluminio en distintas muestras y se puede observar en la Figura 3.31 que, en general existe una muy buena correlación entre las dos medidas. Esto demuestra que las concentraciones de coloides de bentonita en nuestras acuosas, se pueden determinar por PCS con un buen grado de fiabilidad.

#### **3.3.4. Concentración de coloides por medidas de turbidez.**

La turbidez es la expresión de la propiedad óptica de la muestra que causa que los rayos de luz sean dispersados y absorbidos en lugar de ser transmitidos en línea recta a través de la muestra. Una de las principales causas de turbidez (aunque no la única) en un agua es la presencia de partículas suspendidas orgánicas o inorgánicas, de tamaño coloidal o no (De Bièvre y Günzler, 2005).

La turbidez se mide en NTU o Unidades Nefelométricas de Turbidez. El instrumento usado para su medida es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua. La medida de la turbidez, es un procedimiento muy simple y representa una manera rápida para proporcionar una estimación de la concentración de sólidos suspendidos en el agua: al aumentar el número de las partículas aumenta el grado de turbidez; aunque en general la principal limitación es que el límite de detección de la técnica varía bastante con el tipo de partículas.

Las medidas de turbidez han sido especialmente útiles en los estudios *in-situ*, para evaluar la presencia de partículas y la calidad de las muestras. El aparato utilizado para las medidas de turbidez es un Hanna HI-93703 y su fuente de luz es un diodo luminoso de infrarrojos (IR-LED) con una longitud de onda de 860 nm.

Se han hecho curvas de calibración con coloides de distinto tipo, como se puede apreciar en la Figura 3. 14. Como se había visto para el PCS la relación entre número de partículas y turbidez es lineal para todos los coloides analizados en el rango de concentración de 0 a 200 ppm.

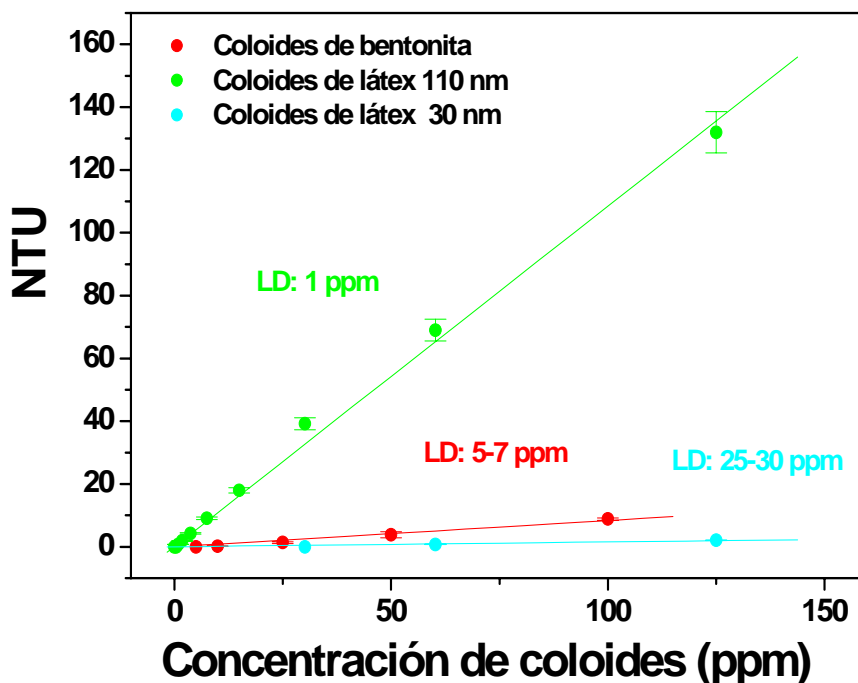


Figura 3.14. Curvas de calibración: turbidez en función de la concentración de distintos tipos de coloides. LD=límite de detección.

Sin embargo, la respuesta óptica de los diferentes coloides es muy distinta: el límite de detección (NTU nulo) para coloides de látex de 115 (o 500) nm es cercana a 1 ppm, mientras que los coloides de látex de 30 nm dan valores nulos de turbidez por debajo de aproximadamente 30 ppm. Los coloides de bentonita no se detectan a valores inferiores a 5 ppm aproximadamente.

La aplicación de esta técnica para ensayos de laboratorio está limitada a la medida de concentraciones relativamente altas.

### 3.4. Carga superficial.

#### 3.4.1. Medidas de carga superficial: microelectroforesis y determinación del potencial zeta ( $\zeta$ ).

##### Fundamentos teóricos.

Se ha mencionado en el Capítulo 2 que la estabilidad de las partículas coloidales depende de las fuerzas atractivas y repulsivas determinadas por los potenciales eléctricos, generados por la carga superficial. Se ha visto que el potencial



zeta ( $\zeta$ ) representa el potencial eléctrico en el plano de “deslizamiento” de las partículas en la solución.

Para medir el potencial  $\zeta$ , en este trabajo, se ha utilizado el método de electroforesis de efecto Doppler (Laser Doppler Electrophoresis). El método consiste en medir la movilidad de las partículas coloidales en suspensión, que se encuentran sometidas a un campo eléctrico, usando los efectos de dispersión de luz.

El principio básico de esta técnica radica en el hecho de que la velocidad de las partículas, sometidas a un campo eléctrico, debe ser proporcional al campo eléctrico aplicado (Hunter, 1981). Se introduce así el concepto de movilidad electroforética que se describe mediante la ecuación:

$$v_m = \mu_E E \quad \text{Ec. 3.14}$$

donde:

$v_m$ :	velocidad de partículas
$\mu_E$ :	movilidad electroforética
$E$ :	campo eléctrico aplicado

La movilidad electroforética es la velocidad de las partículas en el campo eléctrico y se describe mediante la ecuación:

$$v_m / E = \mu_E = \frac{Q}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Ec. 3.15}$$

donde:

$Q$	carga efectiva sobre la partícula
$\eta$	viscosidad
$R_H$	radio de la partícula

La carga efectiva proviene tanto de la carga real de la superficie como de la carga en la doble capa. El espesor de la doble capa se cuantifica mediante el parámetro  $\delta$ , que toma el valor del inverso de la longitud ( $1/\kappa$ ) de dicha capa. Por lo tanto el número adimensional  $\kappa_{RH}$ , mide la relación entre el radio de las partículas y el espesor de la doble capa.

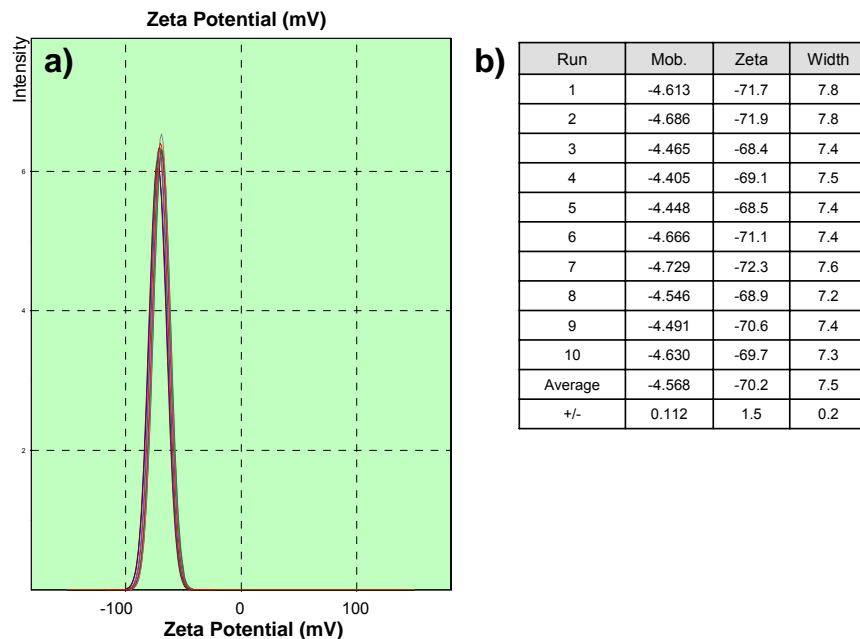
La carga puede estimarse haciendo algunas consideraciones, si la carga es “baja” (potencial  $\zeta$  menor que aproximadamente 30 mV) se puede aplicar la ecuación de Henry:

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \cdot f(\kappa_{RH}) \quad \text{Ec. 3.16}$$

donde:

$\varepsilon$  constante dieléctrica  
 $\zeta$  potencial zeta  
 $f(\kappa_{RH})$  función que depende de la forma de la partícula

Para valores pequeños de  $\kappa_{RH}$  ( $\kappa_{RH} < 1$ ) la ecuación de Henry toma el valor de la unidad, y corresponde al caso en el que la partícula es mucho más pequeña que el espesor de la doble capa. Este límite se conoce como la aproximación de Huckel y se aplica en soluciones de concentración iónica aproximadamente 0 (soluciones de conductividad muy baja). Cuando  $\kappa_{RH} \gg 1$  la ecuación se aproxima a 1.5 y corresponde con partículas más grandes que el espesor de la doble capa; este límite se conoce como la aproximación de Smoluchowsky, que es la más utilizada en nuestros ensayos.



**Figura 3.15. Medida del potencial  $\zeta$  del estándar de látex de  $-68 \pm 6.8$  mV. a) Intensidad de dispersión de luz de las partículas (potencial  $\zeta$ ); b) Tabla con resultados: movilidad (Mob), potencial  $\zeta$  (Zeta) y amplitud (Width).**

La Figura 3.15 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en las medidas de microelectroforesis en una suspensión estándar de látex. La Figura 3.15a muestra la distribución de intensidad a través de la cual se determina el potencial superficial y la Figura 3.15b la tabla de todos los parámetros que se miden: movilidad de las partículas, potencial  $\zeta$  y amplitud del pico de la medida. Se efectúan por lo menos 10 repeticiones para mejorar la estadística de la medida.

### **Principio de operación y características técnicas del equipo de medidas de Potencial $\zeta$ .**

Las medidas de potencial  $\zeta$  se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura 3.16 y se encuentra en el laboratorio de coloides del CIEMAT. Las medidas se realizaron con un equipo Malvern Zetamaster, el cual consta de una unidad óptica, un correlador y un ordenador personal, la unidad óptica incorpora al láser de 2 mW de He-Ne de longitud de onda  $\lambda_L=633$  nm, los componentes ópticos que dirigen el haz hacia la dirección seleccionada a través de la celda de medida, la unidad de montaje/posicionamiento y el sistema del fotomultiplicador. El correlador pertenece a la serie 7032 con procesamiento de datos Multibit 8 x n y tiempo de muestreo seleccionado, lo que permite cuatro tiempos de muestreo separados en cada medida. Al pasar la señal del fotomultiplicador por la unidad de correlación, se mide la intensidad (cuentas/segundo) y la función de autocorrelación de la luz dispersada. Esta función se analiza para obtener el potencial.

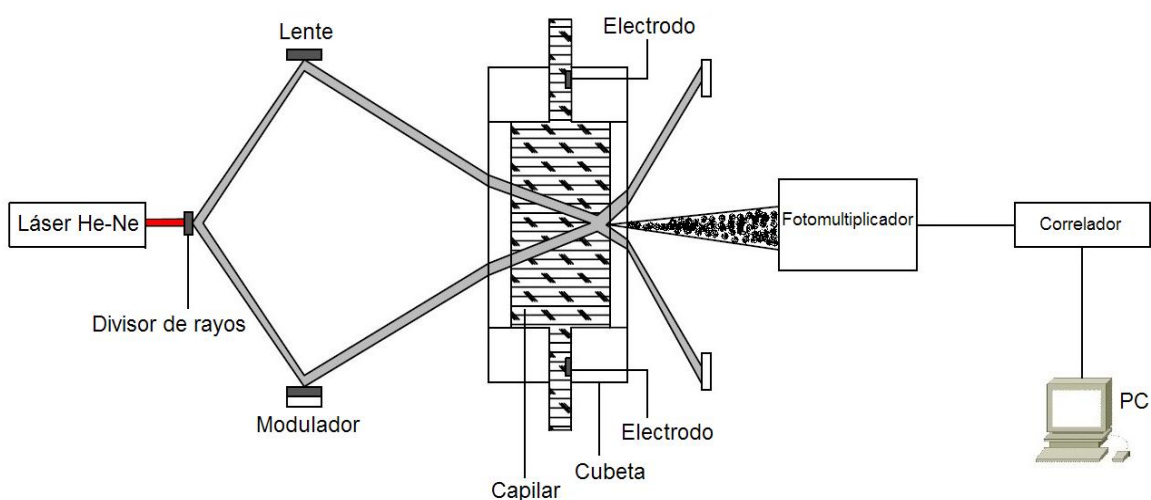


**Figura 3.16. a) Equipo de medida electroforética de potencial  $\zeta$  del laboratorio del CIEMAT; b) Cubeta de cuarzo donde se introduce y se analiza la muestra.**

La Figura 3.16b, muestra un detalle de la celda donde se realiza la medida. Se inyectan aproximadamente 3 mL de muestra en una cubeta de cuarzo para ser analizada. Es necesaria la calibración del equipo, con un estándar de látex de potencial conocido ( $-68 \pm 6.8$  mV) antes de realizar las medidas

La Figura 3.17 muestra un esquema del funcionamiento de la técnica electroforesis de efecto Doppler. La producción de dos haces coherentes procedentes de una fuente láser de Helio-Neón de baja potencia, se cruzan en la celda de medida, donde se coloca la suspensión, originándose una serie de franjas de interferencia, que son comparadas con las franjas de interferencia de referencia que oscilan a una frecuencia conocida (modulador).

Las partículas, sometidas a un campo eléctrico, se mueven hacia el ánodo o el cátodo dependiendo del signo de su carga superficial. Durante el movimiento dispersan la luz con una intensidad que varía según una frecuencia dependiente de su velocidad. La luz dispersada se recoge en un fotomultiplicador y se analiza para dar un espectro de frecuencias, a partir del cual se calculan las velocidades, las movilidades electroforéticas y finalmente los potenciales zeta de las partículas. El número de partículas en el volumen de luz dispersada es grande, por lo que el análisis estadístico es bastante fiable, a diferencia de los métodos electroforéticos tradicionales, que se basan en una medida directa de la velocidad de las partículas sujetas al campo eléctrico.



**Figura 3.17. Esquema del equipo utilizado para medir carga superficial mediante electroforesis.**

### 3.5. Morfología.

La morfología de los coloides se determinó mediante técnicas microscópicas de barrido SEM y FESEM. El SEM es una herramienta ampliamente usada en la caracterización de materiales para el estudio de morfología superficial de partículas a microescala. Entre sus ventajas se puede mencionar: permite enfocar simultáneamente una gran parte de la muestra, produce imágenes de alta resolución, la preparación de las muestras es relativamente fácil, y se pueden determinar todos los elementos con número atómico  $> 3$ , con alguna variación en la precisión y sensibilidad (Reed, 2005).

La técnica SEM consiste en hacer incidir un haz de electrones, proveniente de un cañón de electrones, sobre una muestra a un voltaje superior a 30kV. Un generador de barrido produce el movimiento del haz, de manera que la muestra se barre punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica ampliada de la muestra. Con esta técnica es posible alcanzar aumentos desde 20 a 50000 X (Reimer, 1998).

Durante la interacción electrón-materia tienen lugar simultáneamente diversos mecanismos que dan lugar a electrones secundarios y electrones retrodispersados, entre otros. El tipo más común de imágenes SEM se deriva de la repulsión de electrones secundarios de la muestra (morfología superficial de la muestra). Por otra parte una imagen tomada en modo de electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencia de contraste. Se pueden observar tamaños del orden de 10 nm en modo topográfico y 100 nm, en modo composición. El bombardeo de electrones sobre la muestra genera también rayos X que son recogidos en un detector. La intensidad de rayos X detectados permite identificar los elementos presentes y estimar sus concentraciones (EDX).

La técnica FESEM tiene un principio de operación similar al SEM. Entre las diferencias más destacables podemos mencionar, el hecho de que produce imágenes más claras y menos electrostáticamente distorsionadas, con una mejor resolución

espacial de hasta 1-1/2 nm, que es 3 o 6 veces mejor que los equipos de SEM convencionales, lo que la convierte en una técnica de microscopía muy potente para analizar partículas muy pequeñas (<40 nm). Además minimiza el daño producido a la muestra por la carga de electrones aplicada.

Los estudios de microscopía SEM y FESEM se efectuaron en el centro de Microscopía Electrónica Luís Brú de la Universidad Complutense de Madrid con una unidad JEOL modelo JM-6400 equipado con una microsonda electrónica de 40Kv y con longitudes de onda de 0.17 a 0.05 Å. Las medidas FESEM se realizaron en un JEOL modelo JSM-6400.

Tanto para SEM cómo para FESEM las muestras se depositaron en membranas de ultrafiltración AMICON (XM50, YM30), en filtros Millipore de 0.05 o 0.1 µm o en membranas de policarbonato track etch filter (Whatman/GETM) de 50 nm y se recubrieron con una capa de carbón ó Au antes de ser medidas, para evitar acumulación de carga.

### 3.6. Bibliografía.

- Berne, B.J., Pecora, R., 1976. Dynamic Light Scattering With Application to Chemistry, Biology and Physics, John Wiley, New York.
- Bundschuh, T., Knopp, R., Kim, J.I., 2001. Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 177, 47-55.
- Chu, B., 1974. Laser Light Scattering, Academic Press, New York.
- De Bièvre, P., Günzler, H., 2005. Traceability in chemical measurement, Springer, Berlin. pp. 56-57.
- Degueldre, C., 2006. Identification and speciation of actinides in the environment. In: L. Morss, N. Edelstein and J. Fuger (Editors). *The chemistry of the actinide and transactinide element*, Springer, Dordrecht. pp. 3018-3021.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H.R., Alexander, W., Wernli, B., Bruetsch, R., 1996a. Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization. *Applied Geochemistry*. 11, 677-695.
- Degueldre, C., Grauer, R., Laube, A., Oess, A., Silby, H., 1996b. Colloid properties in granitic groundwater systems. II: Stability and transport study. *Applied Geochemistry*. 11, 697-710.
- Hauser, W., Geckeis, H., Kim, J.I., Fierz, T., 2002. A mobile laser-induced breakdown detection system and its application for the in situ-monitoring of colloid migration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 37, 37-45.

- Holthoff, H., Egelhaaf, S.U., Borkovec, M., Shurtenberger, P., Sticher, H., 1996. Coagulation rates of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering. *Langmuir*. 12, 5541-5549.
- Hunter, R., 1981. *Zeta potential in colloid sciences*, Academic Press, London.
- Kitamori, T., Yokose, K., Suzuki, K., Sawada, T., Gohshi, Y., 1988. Laser breakdown acoustic effect of ultrafine particle in liquids and its application to particle counting. *Japanese Journal of Applied Physics*. 27, L983-L985.
- Koppel, D.E., 1972. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *Journal of Chemistry Physics*. 57: 4815.
- Ledin, A., Karlsson, S., Düker, A., Allard, B., 1993. Applicability of PCS for measurement of concentration and size distribution of colloids in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 281, 421-428.
- Lerman, A., 1979. *Geochemical Process, Water and Sediment Environments*. Wiley-Interscience Publication, New York.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thomes, M., 2004. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Particle technology series. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., Mingarro, M., 2008. Role of colloids on the migration of europium and plutonium in a granite fracture. *Applied Geochemistry*. 23, 1484-1497.
- Reed, S.J.B., 2005. *Electron microprobe analyses and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press, New York.
- Reimer, L., 1998. *Scanning Electron Microscopy. Physics of image formation and microanalysis*, 2ed, Springer, Heidelberg.
- Scherbaum, F.J., Knopp, R., Kim, J.I., 1996. Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection. *Applied Physics B: Laser and Optics*. 63, 299-306.
- Walther, C., Bitea, C., Hauser, W., Kim, J.I., Scherbaum, F.J., 2002. Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 195, 374-388.

# Capítulo 4

---

## Materiales

### 4.1. Introducción.

En este capítulo se detallan las principales características de los materiales utilizados en todos los ensayos experimentales descritos en esta memoria. Se comienza con la descripción de la bentonita FEBEX, arcilla que constituye la base de nuestros estudios.

Se detallan las características de las suspensiones coloidales utilizadas en los ensayos de transporte (potencial  $\zeta$ , tamaño, morfología) en las condiciones químicas de interés en este estudio. Se han utilizado los coloides de bentonita y dos sistemas coloidales modelos (oro y látex) con carga negativa como los coloides de arcilla pero disponibles en distintos tamaños.

Se hace también referencia a las características del granito, proveniente del GTS, empleado para fabricar las columnas fracturadas empleadas en los ensayos de transporte.

Se describen las características principales de las soluciones acuosas utilizadas tanto en los ensayos de generación como en los de transporte.

Finalmente, se exponen brevemente las propiedades más relevantes de los radionucleidos utilizados en los ensayos de migración en columna.



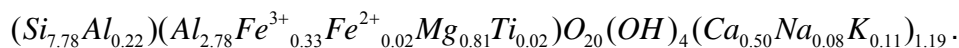
## 4.2. Bentonita FEBEX.

En todos los ensayos se ha utilizado una bentonita denominada FEBEX. Esta arcilla se estudió de forma muy detallada como material de referencia para el concepto español de AGP (Huertas *et al.*, 2000) en los proyectos europeos FEBEX I y II, como ya se ha mencionado en la Introducción.

La bentonita FEBEX proviene del depósito del cortijo de Archidona en la zona de Serrata de Níjar en Almería, y fue extraída de las minas de Gador, S.A. Es una bentonita cálcico-magnésica con un alto contenido de esmectita dioctaédrica tipo montmorillonita ( $92 \pm 3\%$ ); tiene cuarzo ( $2 \pm 1\%$ ), plagioclasa ( $3 \pm 1\%$ ), cristobalita ( $2 \pm 1\%$ ) y otros minerales accesorios como feldespatos potásicos, tridimita, calcita, dolomita, pirita, halita y yeso en contenido menor al 1%.

La capacidad de cambio de la bentonita FEBEX, por su alto contenido en esmectita, es elevada ( $102 \pm 0.4$  meq/100g) y el complejo de cambio catiónico es el siguiente:  $\text{Ca}^{2+}$  ( $42 \pm 3$  meq/mL),  $\text{Na}^+$  ( $25 \pm 2$  meq/mL),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $32 \pm 2$  meq/mL) y  $\text{K}^+$  ( $2.5 \pm 0.3$  meq/mL) (Huertas *et al.*, 2000; Fernández *et al.*, 2004).

La fórmula estructural de la bentonita cálcica FEBEX (Huertas *et al.*, 2000) es:



La composición de la bentonita FEBEX se encuentra en la Tabla 4.1. De las propiedades termo-hidromecánicas de la bentonita FEBEX destaca su alta capacidad de sellado, alta superficie específica, alta presión de hinchamiento, baja permeabilidad, conductividad térmica aceptable, buenas propiedades de retención y alta plasticidad, lo que la convierte en un excelente material de barrera de ingeniería en un almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad.

En la Tabla 4.2 se presentan algunas de las propiedades de la arcilla FEBEX que son de interés para nuestros estudios. Una descripción más detallada de la bentonita FEBEX se encuentra en Huertas *et al.*, (2000) y en Fernández (2003).

En nuestros ensayos, la bentonita se utilizó sin ningún tratamiento previo o bien después de su transformación a una forma homoiónica sódica o cálcica, para estudiar el efecto de los cationes de cambio en la generación de coloides.

Tabla 4.1. Composición de la bentonita FEBEX (Huertas *et al.*, 2000).

Compuesto	Composición (%)
SiO <sub>2</sub>	58.71 ± 1.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.99 ± 0.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	3.13 ± 0.11
MgO	4.21 ± 0.21
MnO	0.04 ± 0.00
CaO	1.83 ± 0.10
Na <sub>2</sub> O	1.31 ± 0.09
K <sub>2</sub> O	1.02 ± 0.05
TiO <sub>2</sub>	0.23 ± 0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02 ± 0.01
H <sub>2</sub> O	6.58 ± 2.52
CO <sub>2</sub> org	0.35 ± 0.05
CO <sub>2</sub> inorg	0.26 ± 0.06
SO <sub>2</sub> total	0.21 ± 0.10
F <sup>-</sup>	0.16 ± 0.04

Tabla 4.2. Propiedades de la bentonita FEBEX (Huertas *et al.*, 2000).

Densidad (kg/m <sup>3</sup> )		2650
Superficie específica (m <sup>2</sup> /kg)		33 000
Complejo de cambio (eq/Kg)	Ca <sup>2+</sup>	0.42 ± 0.03
	Na <sup>+</sup>	0.25 ± 0.02
	Mg <sup>2+</sup>	0.32 ± 0.02
	K <sup>+</sup>	0.25 ± 0.03
Capacidad de cambio (CEC) (eq/kg)		1.02 ± 0.04
Presión media de hinchamiento para arcilla de densidad 1.60 g/cm <sup>3</sup>		5 MPa

### 4.2.1. Homoionización de la bentonita FEBEX.

Para el estudio del efecto de los cationes de cambio en el comportamiento de generación de coloides en la bentonita compactada, se ha usado la bentonita FEBEX sin ningún tratamiento previo (*as-received*) y también homoionizada en Na y Ca.

En el proceso de homoionización, se eliminan todas las sales solubles presentes en la arcilla (típicamente NaCl y CaSO<sub>4</sub>) y se reemplazan todos los sitios de intercambio disponibles por el catión de interés (Na o Ca). El proceso de homoionización no afecta de forma significativa a propiedades como la capacidad de cambio o el área superficial, como se ha demostrado en estudios previos (Baeyens y Bradbury, 1995), sin embargo se espera que el comportamiento en relación con la capacidad de generar coloides sea distinto.

En el proceso de homoionización, la arcilla se lava 3 veces con NaClO<sub>4</sub> ó Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de fuerza iónica (I) suficientemente alta (1 M) para forzar la sustitución de todos los cationes interlaminares por el catión requerido.

Una vez finalizada esta fase, se llevan a cabo lavados rápidos (aproximadamente ½ hora) con agua desionizada para eliminar los residuos de la solución electrolítica. Se hacen aproximadamente 4 lavados. Finalmente, se realizan lavados con una solución de etanol/agua desionizada en relación 50/50 durante 3 horas hasta obtener una conductividad en el sobrenadante menor que 50 µS/cm.

Una vez alcanzada la conductividad deseada se desecha la solución sobrenadante y se seca la arcilla en la estufa a 105°C durante 2 días.

## 4.3. Coloides.

### 4.3.1. Coloides de bentonita.

Los coloides de bentonita se obtuvieron a partir de la bentonita FEBEX homoionizada en Na. Para garantizar la estabilidad de coloides de arcilla, evitando procesos de intercambio catiónico, es necesario mantenerlos en equilibrio con la solución acuosa, o sea acondicionarlos en la solución.

La fracción coloidal, con tamaño de partícula inferior a 500 nm, se obtuvo centrifugando la arcilla homoiónica, previamente dispersada en agua desionizada, durante 10 min a 600 g. La fracción fina obtenida, presente en el sobrenadante, se

recogió y se añadió a una solución 0.1 M de  $\text{NaClO}_4$  para minimizar la disolución de la arcilla. El proceso de lavado/centrifugado se repitió hasta obtener aproximadamente 1L de suspensión coloidal. Seguidamente se acondicionó la suspensión coloidal en  $\text{NaClO}_4$  ( $I = 5 \cdot 10^{-4}$  M) mediante bolsas de diálisis y finalmente se ajustó el pH con NaOH o HCl 0.1M. El rango de pH de interés en este estudio es de 7 a 10, donde se garantiza la estabilidad de los coloides de bentonita a largo plazo (Missana *et al.*, 2003), la selección de la fuerza iónica de la suspensión se hizo también por la misma razón.

La concentración de los coloides en las suspensiones iniciales, se obtuvo por gravimetría, secando en una estufa, a 105 °C durante 24 h, tres alícuotas. Se pesó el residuo seco y se restó el peso del electrolito. La concentración inicial de las suspensiones coloidales obtenidas fue típicamente de 2 - 4 g/L. A partir de esta suspensión concentrada, se prepararon suspensiones coloidales a la concentración deseada, por dilución en  $\text{NaClO}_4$   $5 \cdot 10^{-4}$  M. En la Tabla 4.3 se hace un resumen de las características de las suspensiones de coloides de bentonita utilizadas en los ensayos en laboratorio.

El tamaño medio de estos coloides en soluciones sódicas alcalinas y diluidas varía entre 250 y 400 nm (medido por PCS).

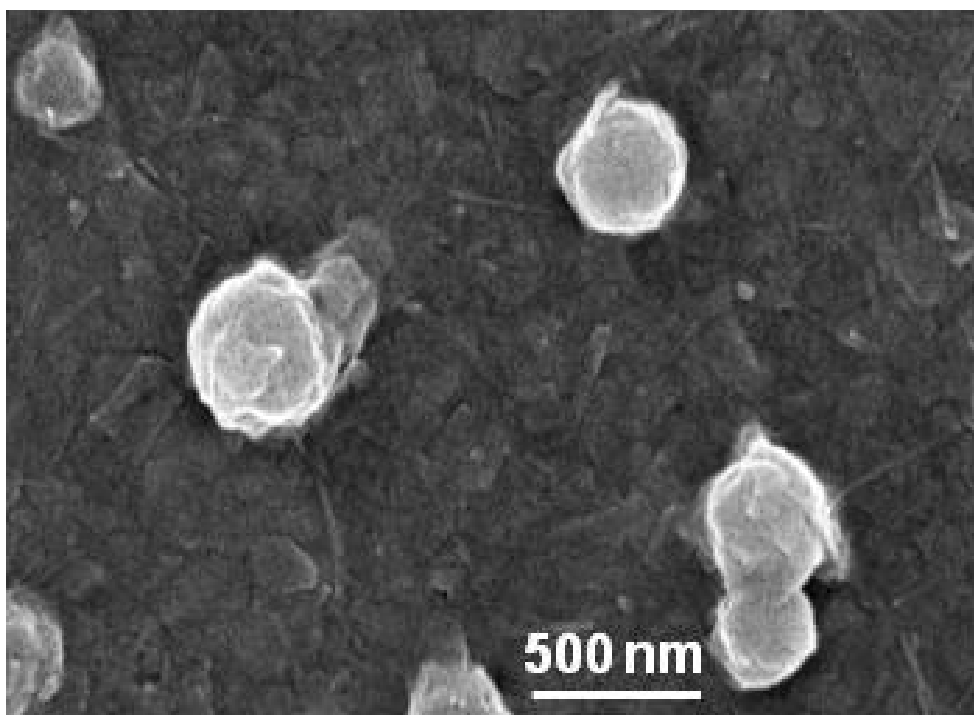
**Tabla 4.3. Características iniciales de las suspensiones coloidales utilizadas en los ensayos de transporte. Los potenciales  $\zeta$  de los coloides de oro se tomaron del estudio de Alonso *et al.* (2009).**

Coloide	Tamaño (nm)	pH	Potencial zeta $\zeta$ (mV)
Bentonita	250 – 400	7.00 – 10.00	$-35.00 \pm 2.00$
Oro	40	7.00 – 10.00	$-35.00 \pm 5.00$
Oro	100	7.00 – 10	$-35.00 \pm 5.00$
Látex	30	7.00 – 9.00	$-52.00 \pm 2.00$
Látex	115	7.00 – 9.00	$-43.00 \pm 2.00$
Látex	220	7.00 – 9.00	$-64.60 \pm 1.50$
Látex	500	7.00 – 9.00	$-69.00 \pm 2.00$

Como hemos mencionado en el Capítulo 1, las arcillas poseen carga negativa, así que los coloides de bentonita están cargados negativamente, como demuestra su potencial  $\zeta$  (Tabla 4. 3). El valor de potencial de los coloides de bentonita es parecido en el rango de pH y fuerzas iónicas de interés. Estudios detallados sobre las propiedades superficiales de estos coloides se pueden encontrar en Missana y Adell (2000).

Debido a que la bentonita está principalmente compuesta por esmectita y que hidratándose puede adsorber varias capas de agua en la interlámina, la densidad de los coloides de bentonita es menor que la densidad de la bentonita “seca”. Se estima en Degueldre *et al.*, (2009) que la densidad de los coloides podría tomar valores entre 1.05 y 1.2 g/cm<sup>3</sup>.

En la Figura 4.1 se puede apreciar una imagen de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de los coloides de bentonita preparados en el laboratorio.



**Figura 4.1.** Imagen FESEM de partículas de bentonita.

### 4.3.2. Coloides de oro.

Para estudiar el efecto del tamaño y de la densidad de las partículas coloidales en el transporte en medio fracturado, se seleccionaron como sistemas modelo los coloides de Au.

Estos coloides a pesar de ser metálicos y no minerales presentan unas características similares a los coloides de bentonita (poseen carga negativa, son estables a baja fuerza iónica y a  $\text{pH} > 6$ ), tal como se ha mostrado en estudios previos realizados por Alonso *et al.* (2009).

Se seleccionaron suspensiones monodispersas de coloides de Au (BBInternational, Cardiff, Reino Unido) de tamaños de 40 y 100 nm, preparados en agua desionizada a partir de  $\text{HAuCl}_4$  y sólo con un 0.001% de cloruro de oro residual. A partir de las soluciones comerciales, se prepararon suspensiones coloidales a la concentración deseada, por dilución en  $\text{NaClO}_4$   $5 \cdot 10^{-4}$  M.

Los coloides de oro se obtienen a partir de  $\text{HAuCl}_4$  por la reducción del oro con carga negativa que se encuentra en el dicloruro (I) de oro adsorbido en la superficie de los coloides (Hayat, 1989).

En la Figura 4.2 se presenta una imagen de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de los coloides de oro de 40 nm utilizados en los ensayos de transporte en columna.

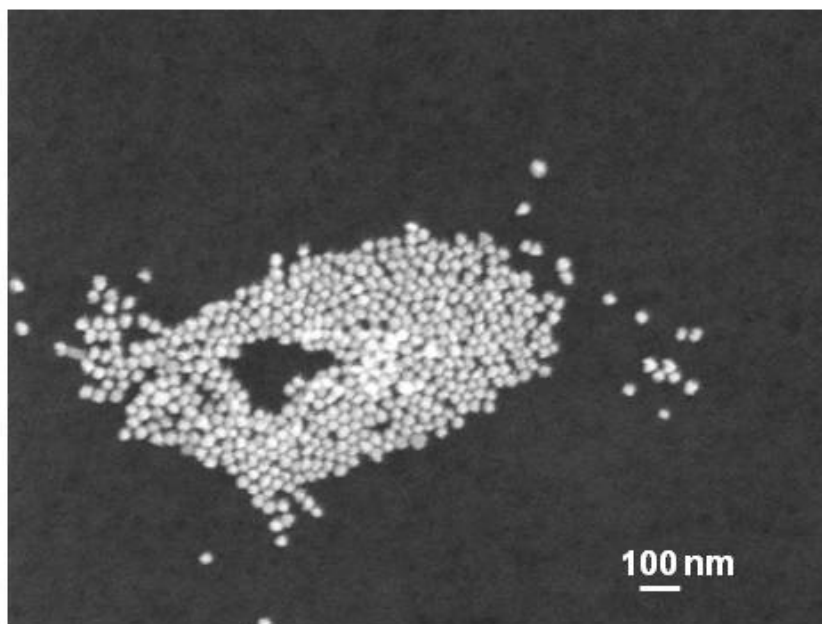


Figura 4.2. Imagen FESEM de los coloides de oro de 40 nm utilizados en los ensayos de transporte en columna.

Las características iniciales de los coloides de oro de diferentes tamaños en las condiciones experimentales ( $I = 5 \cdot 10^{-4}$  M y pH entre 7 y 10) están extraídas de los estudios realizados por Alonso *et al.* (2007) y se encuentran en la Tabla 4.3. La densidad de los coloides de Au es  $19.30 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.3.3. Coloides de látex.

Otro tipo de coloides usado en este estudio fueron los coloides de látex (polystyrene latex beads). Estas partículas, casi perfectamente esféricas también existen en una amplia variedad de tamaños. Se producen por polimerización de monómeros de estireno (Reese *et al.*, 2000). Estos coloides poseen carga superficial negativa como los coloides de bentonita y son monodispersos y estables, así que sirven también como sistema modelo para el estudio del transporte de partículas coloidales en un medio fracturado.

En este estudio se emplearon soluciones monodispersas de látex (Duke International inc.) y también partículas de látex fluorescentes (Sigma-Aldrich GmbH) de diferentes tamaños.

A partir de la solución de látex 1.6 % (P/P) se preparó una solución a la concentración deseada mediante dilución en  $\text{NaClO}_4$   $5 \cdot 10^{-4}$  M. Para los coloides de látex fluorescentes, a partir de las soluciones iniciales de 2.5% (P/P) se prepararon las primeras diluciones en agua desionizada (concentración de 500 ppm). A partir de estas suspensiones “madre”, se prepararon suspensiones coloidales a la concentración de trabajo por dilución en  $\text{NaClO}_4$   $5 \cdot 10^{-4}$  M.

Las características iniciales de los coloides de látex de diferentes tamaños en las condiciones experimentales ( $I = 5 \cdot 10^{-4}$  M y pH entre 7 y 9) se encuentran en la Tabla 4.3. El potencial  $\zeta$  de los coloides de látex es siempre negativo en las condiciones de interés (desde -45 hasta -70 mV) y, en valor absoluto, ligeramente superior al de los coloides de bentonita o los de Au. Los coloides de látex tienen una densidad de  $1.05 \text{ g/cm}^3$ .

En el caso de los látex fluorescentes, se eligieron con diferentes longitudes de onda de emisión para intentar diferenciarlos con técnicas ópticas. Las características de fluorescencia de los látex se resumen en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Características de fluorescencia de los látex usados en los ensayos de transporte.**

Tamaño (nm)	Color de fluorescencia	Longitud de onda de emisión $\lambda$ (nm)
30	Amarillo-verde	505
115	Amarillo-verde	505
220	No es fluorescente	—
500	Naranja	540

#### 4.4. Granito.

El granito usado para los ensayos de transporte proviene de la galería FEBEX del GTS, que se ha descrito ampliamente en la Introducción. El GTS está construido en un macizo granítico a 400 m de profundidad. En particular, la roca de la zona norte se es granito (tipo Aare) mientras que la de la zona sur es granodiorita (Pardillo y Campos, 1995).

El granito usado en los ensayos de transporte en columna proviene específicamente del sondeo FUN1 (Carbonell *et al.*, 2006) perforado a final del 2005 en el marco del proyecto FUNMIG de la Unión Europea.

En la Figura 4.3 se observa la localización del sondeo FUN1 en la galería FEBEX, GTS (y se indica la zona perforada del sondeo para extraer el testigo). En la Figura 4.4 se muestra una imagen del testigo obtenido del sondeo FUN1. En el testigo, se pueden ver claramente las zonas pertenecientes al dique de lamprófidio (más negras), así como algunas de las fracturas objeto de los estudio *in-situ*.

Para nuestros ensayos, se utilizó una zona de granito “sano” sin zonas de fisuración o alteración en particular, en un medio homogéneo, perteneciente a los metros 10.14 - 11.04 y 11.04 - 12.09 (en la zona de transición de granito sano cercana a la fractura denominada “junio”) (ver Figura 4.4).

En las columnas, las fracturas para realizar los ensayos de migración se produjeron artificialmente.

En la Tabla 4.5 se muestra la composición mineralógica del granito de Grimsel procedente de la zona Aare donde se encuentra localizada la galería FEBEX.





Figura 4.3. Galería FEBEX en el GTS. La zona señalada indica la proveniencia del testigo de granito (FUN1) usado en los estudios.



Figura 4.4. Testigo de granito extraído del sondeo FUN1. Para los ensayos en columna se utilizaron los metros 10.14 -11.04 y 11.04 - 12.09.

**Tabla 4.5. Composición mineralógica del granito de Grimsel (granito Aare) donde se encuentra localizada la Galería FEBEX, extraída de los estudios de Stalder (1981).**

Compuesto	Composición (%)
SiO <sub>2</sub>	69.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	2.20
MgO	0.50
MnO	0.10
CaO	1.60
Na <sub>2</sub> O	4.10
K <sub>2</sub> O	4.20
TiO <sub>2</sub>	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10

Los minerales presentes en el granito al pH del agua de Grimsel presentan todos carga negativa, lo que indica que la superficie de la roca en conjunto posee una carga media negativa (Alonso *et al.*, 2009).

Mateos *et al.* (2008) analizaron las características del granito del túnel FEBEX. Los resultados de estudios realizados con ultrasonidos indicaron que la matriz sana tenía una heterogeneidad relativamente baja, así como parámetros de anisotropía bajos (1.02 - 1.35).

Los estudios mineralógicos llevados a cabo en el sondeo FUN1, estaban orientados principalmente a la caracterización de las fracturas conductivas, de interés para los estudios *in-situ*. En particular, en relación con el tema de los coloides, es de interés conocer las propiedades de los rellenos fisurales, que pueden ser fuente de coloides naturales. Estudios realizados por Mateos *et al.*, (2008) acerca de la composición mineralógica de zonas más superficiales y paralelas al plano de las fracturas del granito del sondeo FUN1 mediante SEM/EDX demostraron que las composiciones son muy similares a lo largo del testigo. Existen principalmente bandas de carbonatos muy impermeables, acompañados por filosilicatos, en contacto con el granito, así como calcita, granos cuarzo y pequeños cristales de pirita.

Por otro lado, se mostró que la mineralogía de los rellenos de fractura es más simple y constituida por siderita y clorita (filosilicatos), frecuentemente distribuidas en capas delgadas.

En dicho estudio también se analizó la porosidad del granito mediante distintas técnicas: técnicas de microscopía confocal (CLSM), método de impregnación con  $^{14}\text{C}$ -polimetilmetacrilato ( $^{14}\text{C}$  - PMMA), porosimetría de inyección de mercurio, y ensayos hidráulicos. Los resultados mostraron que el granito del sondeo FUN1 (en la zona de interés) posee una porosidad entre un 1.56 y 1.81%.

Otra propiedad de interés es el área superficial específica del granito. Se determinó la superficie específica del granito, usado en los ensayos de transporte, mediante la adsorción de  $\text{N}_2$  con el método clásico BET (Brunnauer, Emmett y Teller, 1938); los análisis se realizaron en el departamento de Geología de la Universidad de Oviedo. Los resultados de los ensayos de sorción mostraron que para un tamaño de granito de 2.00-4.00 mm el área específica es  $0.0154 \pm 0.0012 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.5. Soluciones acuosas.

En este estudio se utilizaron tanto aguas subterráneas naturales como electrolitos simples, donde los coloides utilizados se mantuviesen estables (pH neutros o alcalinos y fuerzas iónicas bajas).

Las aguas provenientes del GTS, incluyendo las de los sondeos realizados en la galería FEBEX, se denominan en este estudio Aguas de Grimsel (AG). Entre las AG se consideran aguas representativas del macizo granítico (GW) (Capítulo 1), muestreadas fuera del túnel FEBEX y dos aguas muestreadas en el túnel; la primera en el sondeo radial SJ5, tramo 3 (SJ5-3), representativa del agua de un granito en una zona de más alta conductividad hidráulica y la segunda de un sondeo nuevo paralelo al túnel el FUN 2, tramo 3 (FUN 2-3), representativa del una zona de granito en contacto con el lampróido. Estos sondeos se han descrito en el Capítulo 1.

Todas las aguas muestreadas en el GTS son aguas de muy baja conductividad eléctrica (60 - 110  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), con Eh desde ligeramente reducido hasta -400 mV y pH alcalino (Albarran *et al.*, 2008; Missana *et al.*, 2007). Las aguas de la zona controlada del GTS (Figura 1.5), por ejemplo, tienen un pH de 9.7. Sin embargo, las aguas del túnel FEBEX, tienen pH más neutro (Buil *et al.*, 2008) debido, muy probablemente, a la concentración de carbonatos en los rellenos de las fracturas.

**Tabla 4.6. Características químicas de las soluciones acuosas usadas en los experimentos de generación de coloides.**

Solución	GW	FUN2-3	SJ5-3	NaCl 10 <sup>-3</sup> M	CaCl <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Mixto 10 <sup>-3</sup> M
pH	7.90 ± 0.50	8.13 ± 0.60	8.69 ± 0.30	6.50 ± 0.50	6.46 ± 0.50	6.43 ± 0.50
σ (μS/cm)	130.00 ± 5.00	65.00 ± 5.00	60.00 ± 1.00	143.00 ± 5.00	80.00 ± 5.00	100.00 ± 5.00
Na <sup>+</sup> (mg/L)	9.20 ± 0.00	11.00 ± 0.00	9.20 ± 0.01	23.00 ± 1.00	0.42 ± 0.01	9.30 ± 0.01
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	0.93 ± 0.02	0.89 ± 0.03	0.28 ± 0.01	35.00 ± 1.00	22.00 ± 1.00	27.00 ± 1.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	6.10 ± 0.00	8.10 ± 1.13	7.90 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01	< 0.05
Alcalinidad (meq/L)	0.48 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.57 ± 0.01	< 0.10	< 0.10	< 0.10
F <sup>-</sup> (mg/L)	4.90 ± 0.00	4.90 ± 0.00	3.80 ± 0.00	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	8.20 ± 0.07	7.10 ± 0.00	7.80 ± 0.01	< 0.03	11 ± 0.00	6.90 ± 0.00
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	0.06 ± 0.00	< 0.03	0.08 ± 0.00	< 0.03	< 0.03	< 0.03
K <sup>+</sup> (mg/L)	0.57 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.22 ± 0.01	< 0.10	0.29 ± 0.01	< 0.10
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	0.06 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	< 0.03	< 0.03	< 0.03
Al (mg/L)	0.05 ± 0.01	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03
Fe (mg/L)	< 0.03	< 0.03	0.06	< 0.03	< 0.03	< 0.03

Las características de pH y conductividad, así como la composición química de las aguas usadas en los ensayos se especifican en la Tabla 4.6.

Aparte de las aguas naturales, en los ensayos de generación de coloides (Capítulo 6) se emplearon otros electrolitos de contacto. Estos electrolitos tienen diferente concentración de iones Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en solución pero la misma fuerza iónica de  $I=1 \cdot 10^{-3}$  M. Una solución se preparó sólo con NaCl (electrolito-Na), una segunda solución con CaCl<sub>2</sub> (electrolito-Ca) y la tercera mezclando los dos electrolitos (Na-Ca; electrolito-Mixto). En los ensayos de transporte se utilizó siempre NaClO<sub>4</sub> de fuerza iónica  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

## 4.6. Radionucleidos.

En los ensayos de migración de radionucleidos en columna, para la caracterización hidrodinámica de las columnas se utilizó agua tritiada ( $^3\text{H}_2\text{O}$ , HTO).

Para los ensayos de transporte se seleccionaron tres radionucleidos:  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{233}\text{U}$ , por presentar distinto comportamiento geoquímico en el granito y por su diferente grado de adsorción en los coloides de bentonita.

### 4.6.1. Tritio.

El tritio,  $^3\text{H}$ , es un isótopo radioactivo, emisor beta a 18.6 keV con una vida media de 12.33 años. El agua tritiada (HTO), es un trazador *conservativo* ya que tiene una interacción despreciable con el medio sólido donde se encuentra. Es un trazador ampliamente usado en hidrología y, específicamente, en aguas subterráneas (Leibundgut *et al.*, 2009).

El HTO se usó en nuestros estudios para determinar como se transporta el agua en las columnas. El comportamiento del HTO se utiliza como referencia de comparación para el comportamiento de los elementos no conservativos. La solución de HTO (Amersham-Pharmacia Biotech) tenía una concentración inicial de  $6.4 \cdot 10^6$  Bq/mL. El límite de detección para medidas de HTO es 0.07 Bq/mL.

### 4.6.2. Uranio.

El uranio es el principal elemento en los residuos nucleares. Debido a su larga vida media ( $1.59 \cdot 10^5$  años) es uno de los elementos más estudiados. El uranio forma parte de los actínidos, que muestran un comportamiento de mayor complejidad geoquímica, siendo influenciados por cambios de estado redóx, reacciones de complejación con constituyentes del agua subterránea (especialmente carbonatos), y formación de radiocoloides. Su especiación está muy afectada por propiedades mineralógicas del medio geológico (Grenthe, 1989).

En aguas poco salinas, oxidadas, con presencia de carbonatos, la fases que limitan la solubilidad son probablemente los carbonatos alcalinotérreos de U(VI); en las aguas con poco contenido de carbonatos sería la schoepita,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . La solubilidad del uranio en aguas graníticas oxidadas oscila entre  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  M, aunque cálculos de especiación indican solubilidades de hasta  $1 \cdot 10^{-3}$  M. La solubilidad del uranio

disminuye varios órdenes de magnitud al disminuir el redox del entorno, donde predominan las especies de uranio (IV).

La adsorción de uranio (VI) en arcillas 2:1 incluye el intercambio iónico principalmente a pH ácidos mientras que a pH neutros-alcalinos predominaría la complejación superficial (Boult *et al.*, 1998; Missana *et al.*, 2009; Turner *et al.*, 1996).

El  $^{233}\text{U}$  es un emisor alfa a  $4.90 \cdot 10^3$  KeV. Para los experimentos se utilizó una solución de  $^{233}\text{U}$  en  $\text{HNO}_3$  0.1 M (Eckert & Ziegler Isotope Products) de concentración  $4.45 \cdot 10^{-4}$  M. El límite de detección para medidas de U es 0.4 Bq/mL.

#### 4.6.3. Cesio.

El cesio-137 es uno de los radionucleidos más conocidos que se producen en el proceso de fisión entre el uranio y el plutonio, se pueden encontrar en los reactores nucleares. Debido a su similitud con el potasio, es un elemento móvil, fácilmente asimilable por plantas y organismos terrestres y acuáticos (Staunton y Roubaud, 1997). Su principal proceso de adsorción en arcilla es el intercambio iónico y, además, por su pequeña energía de hidratación puede llegar a incorporarse en las interláminas. Presenta adsorción no lineal en arcillas de tipo 2:1, que se puede explicar asumiendo la existencia de dos tipos distintos de sitios de adsorción: sitios de intercambio de “alta afinidad” y otro lado sitios de intercambio de “baja afinidad” (Missana *et al.*, 2004; Zachara *et al.*, 2002). El cesio posee gran solubilidad y prevalece en su forma  $\text{Cs}^+$  en la mayoría de las condiciones de pH y fuerza iónica, y está poco afectado por la presencia de carbonatos en solución.

El  $^{137}\text{Cs}$  es un emisor gamma a 511 KeV y tiene una vida media de 30.1 años. En los experimentos se empleó una solución de  $^{137}\text{Cs}$  en HCl 0.1 M (Eckert & Ziegler Isotope Products) de concentración  $4.7 \cdot 10^{-7}$  M. El límite de detección del equipo para medidas de Cs es de 0.27 Bq/mL.

#### 4.6.4. Estroncio.

El estroncio-90 es un subproducto de la fisión del uranio y plutonio y se puede encontrar en los residuos de los reactores nucleares. Debido a su alta movilidad constituye uno de los residuos radiactivos más peligrosos (Zu y Shaw, 2000). El estroncio es similar al calcio, así que se retiene fácilmente en organismos vivos, principalmente sustituyendo el calcio en dientes y huesos (Froidevaux *et al.*, 2006; Qian *et al.*, 2009), convirtiéndose en un elemento de larga vida interna. Su principal

mecanismo de adsorción en minerales de arcilla es el intercambio catiónico (Basçetin y Atun, 2006; Basçetin y Atun, 2010; Khan, 2003; Missana y García-Gutiérrez, 2007b). Su sorción en el granito puede llegar a ser hasta un orden de magnitud menor que en la bentonita (Murali y Mathur, 2002).

Las especie predominante del estroncio, presente en una solución salina ( $\text{NaClO}_4$ ) de fuerza iónica 0.1 M a  $\text{pH} < 8$  es el  $\text{Sr}^{2+}$ . Compuestos con carbono ( $\text{Sr}(\text{CO})_3$ ) aparecen sólo a pH muy alcalinos (Missana y García-Gutiérrez, 2007b).

Los ensayos de transporte se llevaron a cabo con  $^{85}\text{Sr}$ , un análogo químico del  $^{90}\text{Sr}$ . El  $^{85}\text{Sr}$  es un emisor gamma a 514 KeV y tiene una vida media de 64.2 días. En los experimentos se utilizó una solución de  $^{85}\text{Sr}$  en HCl 0.1 M (Perkin Elmer) de  $1.23 \cdot 10^{-6}$  M. El límite de detección del equipo para medidas de Sr es de 10 Bq/mL.

#### 4.7. Bibliografía.

- Albarran, N., Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., Schäfer, Th., 2008. Colloid laboratory studies in support to in-situ bentonite colloids generation analysis. CIEMAT report: CIEMAT/DMA/2G105/01/08, Madrid.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Rigato, V., Ravagnan, J., 2007. Colloid diffusion in crystalline rock: an experimental methodology to measure diffusion coefficients and evaluate colloid-size dependence. *Earth and Planetary Science Letters*. 259, 372-383.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Ceccato, D., Albarran, N., García-Gutiérrez, M., López-Torrobía, T., Rigato, V., 2009. Quantification of Au nanoparticles retention on a heterogeneous rock surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 347, 230-238.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1995. A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Technical report: PSI Bericht Nr 95-10, pp. 32.
- Basçetin, E., Atun, G., 2006. Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite. *Applied Radiation and Isotopes*. 64, 957-964.
- Basçetin, E. and Atun, G., 2010. Adsorptive Removal of Strontium by Binary Mineral Mixtures of Montmorillonite and Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55, 783-788.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60, 309-319..
- Boult, K.A. et al., 1998. Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*. 35, 141-150.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garralón, A., Turrero, M.J., 2008. Study of the solute transfer between near field and far field in the FEBEX gallery, 4th. Annual Workshop Proceeding 6th EC FP- FUNMIG IP. 345-351, Karlsruhe, Alemania.
- Carbonell, R., Pérez-Estaún, A., Missana, T., Suso, J., Carretero, G., Bueno, J., Martínez, L.,

- Buil, B., Garralón, A., Gómez, P., Hernán, P., 2006. Geology and geophysics of new boreholes at FEBEX site. 2nd. Annual Workshop Proceeding 6th EC FP- FUNMIG IP. Stockholm.
- Deguelldre, C., Aeberhard, P., Kunze, P., Bessho, K., 2009. Colloid generation/elimination dynamic processes: Toward a pseudo-equilibrium?. Colloid and Surface: A: Physicochemical Engineering Aspects. 337, 117-126.
- Fernández, A.M., 2003. Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos: estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. Tesis Doctoral, Univ. Autónoma de Madrid, Madrid, 505 pp.
- Fernández, A.M. Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P. 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. Physics and Chemistry of the Earth. 29, 105 -118.
- Froidevaux, P., Geering, J., Valley, J., 2006. 90Sr in deciduous teeth from 1950 to 2002: the Swiss experience. Sciences of the Total Environment 367, 596-605.
- Grenthe, I, Lemire, R J, Muller, A B, Nguyen-Trung, C and Wanner. H, 1989 Chemical thermodynamics of uranium OECD/NEA, Paris Draft.
- Hayat, M.A., 1989. Colloidal Gold, Principle methods and applications. Academic Press. pp. 13-31 (Chapter 2).
- Huertas, F., Fuentes-Santillana, J.L., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000. FEBEX Project E.C. Final Report. EUR 19147EN.
- Khan, A.S., 2003. Sorption of the long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 258, 3-6.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., 2009. Tracers in Hydrology. Jhon Wiley & Sons Ltd, West Sussex, UK.
- Mateos, F., Montoto, M., Siitari-Kauppi, M., Ikonen, J., 2008. Report on the activities carried out on the samples on the new FEBEX boreholes. pp.25.
- Missana, T., Adell, A., 2000. On the aplicability of the DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. Journal of Colloid and Interface Science. 230, 150-156.
- Missana, T., Alonso, U., Turrero, M.J., 2003. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. Journal of Contaminant Hydrology. 61, 17- 31.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied Clay Science. 26,137- 150.
- Missana, T., Alonso. U., Albarran. N., 2007. Notes on preliminary studies on colloid generation from compacted bentonite in realistic conditions: analysis of in-situ samples. I. 1st sampling (September 2006). CIEMAT/DMA/M2132/3/07. CIEMAT. Madrid.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II))



- onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32, 559-567.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutierrez, M., Albarran, N., López, T., 2009. Experimental study and modelling of uranium(VI) sorption onto a Spanish smectite. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1124 N° 1124-Q07-05.R1. MRS, Warrendale, PA, USA. ISBN 978-1-60511-096-7.
- Murali, M.S., Mathur, J.N., 2002. Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 254, 129-136.
- Pardillo, J., Campos, R., 1995. FEBEX-Grimsel test site (suiza) Geological structural. Consideraciones respecto a la distribución de fracturas. 2da versión. 32/2/95, CIEMAT.SKB, Madrid.
- Qian, T., Li, S., Ding, Q., Wu, G., Zhao, D., 2009. Two-dimensional numerical modeling of  $^{90}\text{Sr}$  transport in an unsaturated Chinese loess under artificial sprinkling. *Journal of Environmental Radioactivity*. 100, 422-428.
- Reese, C.E., Guerrero, D., Weissman, J.M., Lee, K., Asher, S., 2000. Synthesis of highly charged, monodisperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 232, 76-80.
- Stalder, H., 1981. Mineralogisch-petrographische Untersuchungen in: Sondierborungen Juchlistock-Grimsel. NAGRA. Internal report: NIB 81-01, NAGRA, Wettingen, Switzerland.
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: effects of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*. 45, 251-260.
- Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P., Smith, S.C., 1996. Surface charge properties and  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorption on a subsurface smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 3399-3414.
- Zachara, J.M. Smith, S.C., Liu, C., McKinley, J. P., Serne, R.J., Gassman, P. L., 2002. Sorption of  $\text{Cs}^+$  to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 193-211.
- Zu, Y., Shaw, G., 2000. Soil contamination with radionuclides and potential remediation. *Chemosphere*. 41, 121-128.

## Capítulo 5

---

# Metodología para Ensayos de Generación de Coloides y Transporte en Columna

### 5.1. Introducción.

Como se ha explicado en detalle en el Capítulo 1, los coloides podrían jugar un papel fundamental en el transporte de RN en un AGP en granito, si se generan en concentraciones apreciables, si son estables y móviles en el medio y si la adsorción de los RN en ellos es irreversible (Miller *et al.*, 1994).

El estudio de la generación de coloides desde la barrera de bentonita compactada, fue el primer paso de este estudio. Para llevar a cabo esta investigación a escala de laboratorio se diseñaron una serie de ensayos que reprodujeran lo más posible las condiciones de un almacenamiento.

En particular, se quería estudiar el proceso de generación de coloides desde la bentonita, considerando el sistema *compactado y confinado* puesto que, en estas condiciones, apenas había estudios previos. Se prestó mayor atención a las condiciones geoquímicas en las se sabe que los coloides son estables, como por ejemplo en aguas poco salinas (fuerza iónica  $\leq 1 \cdot 10^{-3}$  M) y neutras-alcalinas.

Se estudió en más detalle el proceso de generación en las condiciones de las aguas del macizo granítico de Grimsel, para poder comparar los resultados de laboratorio con los obtenidos *in-situ*. El análisis de la generación de coloides de bentonita *in-situ*, se presentará en el Capítulo 8.

Una vez estudiados los fenómenos de generación, para valorar la movilidad de los coloides y el transporte de los radionucleidos en presencia de los mismos fue fundamental llevar a cabo ensayos de transporte de coloides en columnas.

En éste Capítulo, se describe la metodología experimental utilizada en los ensayos de generación de coloides así como en los ensayos de transporte de coloides en fracturas de granito que se llevaron a cabo con y sin radionucleidos.

Se describe también la metodología de los ensayos de adsorción que se han realizado para determinar el grado de adsorción de los radionucleidos en el granito y en los coloides de bentonita, en las condiciones químicas de los ensayos en columna.

## **5.2. Ensayos de generación de coloides de bentonita.**

Con el fin de analizar la generación de coloides desde una fuente de bentonita compactada se llevaron a cabo ensayos basados en dos configuraciones experimentales diferentes: la *estática* y la *dinámica*.

Los experimentos en la configuración estática siguen el diseño experimental propuesto por Alonso *et al.*, (2007). Los ensayos descritos en esta memoria tienen el objetivo de profundizar sobre algunos de los parámetros que pudieran influir en la generación de coloides de bentonita, por ejemplo: el tipo de bentonita (sódica o cálcica), el área de la superficie expuesta a la hidratación y el tipo de solución acuosa en contacto con la arcilla.

El sistema *estático*, es un sistema cerrado en el cual se pone la arcilla en contacto con electrolitos de diferente composición química a través de un filtro poroso. La producción de coloides está causada por el hinchamiento de la arcilla y la formación de un gel en la capa superficial que puede transformarse en sol.

En estas condiciones, la química del sistema es la principal responsable de la generación de partículas y el principal mecanismo de transporte para los coloides, desde la superficie de la arcilla hasta la solución acuosa, sería la difusión.

En este trabajo, se diseñó también un sistema experimental nuevo, en una configuración dinámica, para valorar la combinación de la hidrodinámica y la química en el proceso de generación de los coloides de bentonita. En este sistema, la posible erosión física, debida a la presencia de un flujo de agua en la superficie de la arcilla, podría fomentar la erosión de las partículas.

### 5.2.1. Generación de coloides de bentonita en condiciones estáticas.

Para los ensayos de generación de coloides en la configuración estática se elaboraron pastillas cilíndricas de bentonita FEBEX (normal o homoionizada en sodio o calcio) con aproximadamente 4.80 g de arcilla, con tamaño de grano  $< 1.18$  mm y una humedad de 14.72 % (detalles de las características de la bentonita en el apartado 4.2). Las pastillas se compactaron a una densidad de 1.60 o 1.65 g/cm<sup>3</sup> mediante una prensa hidroneumática (SPX Power Team-230). Las pastillas tienen un diámetro de 0.19 cm, espesor de 0.87 cm.

Cada pastilla se introdujo en un cilindro de acero inoxidable roscado y con un filtro de acero inoxidable en cada lado de la pastilla, los filtros tienen 20 mm de diámetro, 3.1 mm de espesor, tamaño de poro de 100  $\mu$ m y una porosidad de aproximadamente un 40 %. Finalmente, la celda se cerró con dos anillos de teflón que permitieran la exposición de las dos superficies al electrolito de contacto, a través de los poros de los filtros de acero.

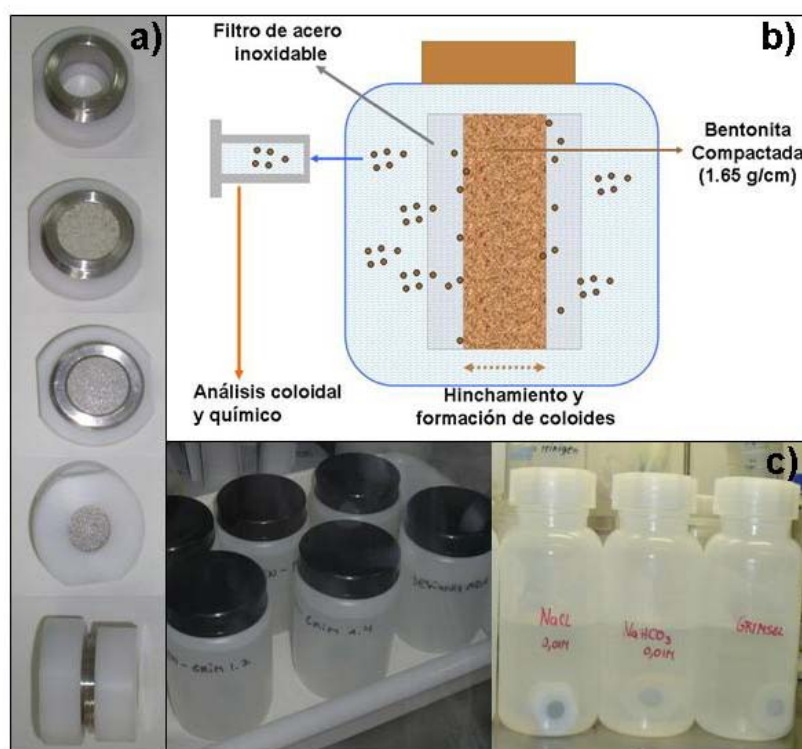
Para disminuir la superficie de la arcilla en contacto con el agua y estudiar el efecto de la superficie de contacto en la generación de coloides, en algunas celdas, una de las caras del filtro fue sellada con un material no poroso.

Un esquema explicativo de cómo se han llevado a cabo los ensayos estático se muestra en la Figura 5.1. En la Figura 5.1a se muestran los elementos mencionados anteriormente para montar la celda de generación; en la Figura 5.1b se esquematiza el diseño experimental de la generación de coloides en un sistema estático.

La celda de bentonita compactada (Figura 5.1a) se sumerge en un envase de poliestireno que contiene el electrolito de contacto (Figura 5.1c).

El electrolito pasa a través del filtro de acero inoxidable e hidrata la arcilla, produciendo el hinchamiento de la misma y su intrusión en los poros del filtro. Debido a la hidratación, la superficie de la arcilla forma una capa de gel que puede llegar a formar partículas coloidales “libres”. Las partículas formadas se movilizan por difusión a través del filtro hacia el electrolito. Este sistema es cerrado ya que el agua no se cambia durante toda la duración del ensayo.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en cámara de guantes, para minimizar la contaminación de la muestra con partículas de polvo y para evitar la oxidación de las aguas naturales subterráneas.



**Figura 5.1. a) Componentes de la celda de generación del sistema estático; b) Diagrama esquemático del experimento; c) Montaje experimental de generación en sistema estático: celdas en los envases con los electrolitos de contacto en la cámara de guantes.**

Periódicamente se realizó el muestreo, agitando previamente el envase contenedor, para el análisis del electrolito con el objetivo de detectar y cuantificar todas las partículas coloidales presentes. Al final del ensayo se realizó también el análisis químico de la solución.

Se prepararon 17 celdas correspondientes a diferentes ensayos para estudiar diferentes parámetros: tipo de bentonita (FEBEX, sódica, cálcica), composición química del electrolito de contacto, área de la superficie de contacto expuesta y volumen de electrolito de contacto. En la Tabla 5.1 se detallan las características de cada ensayo.

Las características de los electrolitos seleccionados (composición y condiciones químicas, pH y fuerza iónica) se han descrito en la Tabla 4. 7 (Capítulo 4).

Tabla 5.1. Parámetros estudiados en los ensayos de generación de coloides en el sistema estático.

Tipo de bentonita	FEBEX (sin tratamiento)
	Homoionizada en sodio: Na-FEBEX
	Homoionizada en calcio: Ca-FEBEX
Electrolito de contacto	Electrolitos de fuerza iónica $I = 10^{-3}$ M: NaCl, $\text{CaCl}_2$ , Mixto
	Aguas de Grimsel: GW, FUN2-3, SJ5-3
Superficie de contacto expuesta ( $\text{cm}^2$ )	1.77 y 3.53
Volumen de electrolito de contacto (mL)	200 y 500

La Figura 5.2 muestra un diagrama de bloque de todos los ensayos realizados, indicando los parámetros principales estudiados. La serie de ensayos realizados con la bentonita FEBEX de densidad  $1.65 \text{ g/cm}^3$  lo denominaremos “caso Grimsel” ya que representaría las condiciones de la bentonita en el ensayo in-situ del túnel FEBEX.

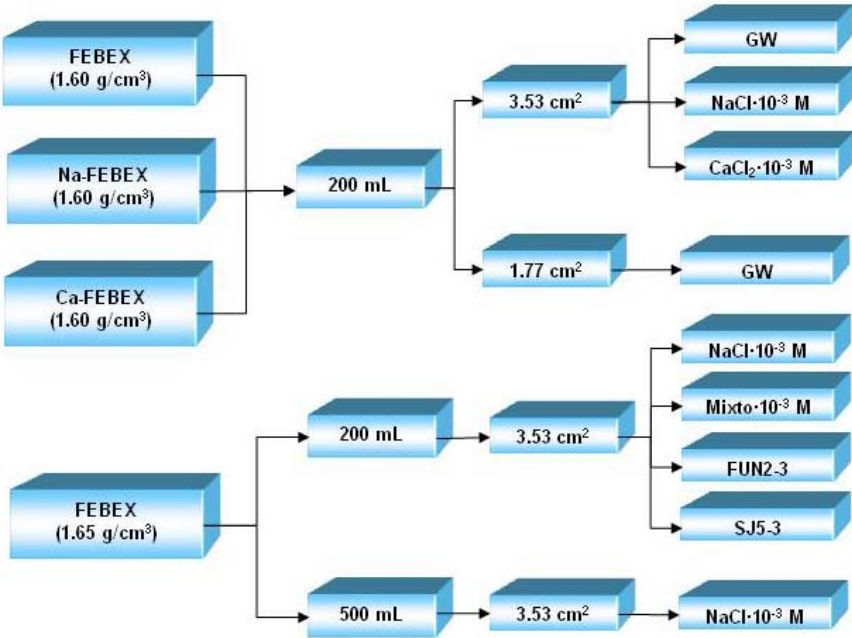


Figura 5.2. Esquema experimental de los ensayos de generación para estudiar: tipo de bentonita, superficie expuesta, tipo de electrolito de contacto y volumen de contacto.

### 5.2.2. Generación de coloides en condiciones dinámicas.

La pastilla de bentonita en forma cilíndrica se obtuvo a partir de 46 g de bentonita FEBEX, con tamaño de partícula  $< 1.18 \text{ mm}$ , humedad 14.72 % (40.2 g de arcilla seca) y densidad de compactación de  $1.65 \text{ g/cm}^3$ . Estas pastillas tienen 5 cm de diámetro, 1.24 cm de espesor y un volumen de  $24.34 \text{ cm}^3$ .

La pastilla de bentonita compactada se introdujo en una celda de acero inoxidable, colocada entre un filtro de acero inoxidable de tamaño de poro  $10 \text{ }\mu\text{m}$  (espesor 0.33 cm) y una pared de material no poroso (diámetro 5 cm). La superficie de bentonita expuesta al agua en estos experimentos fue aproximadamente de  $19.63 \text{ cm}^2$ .

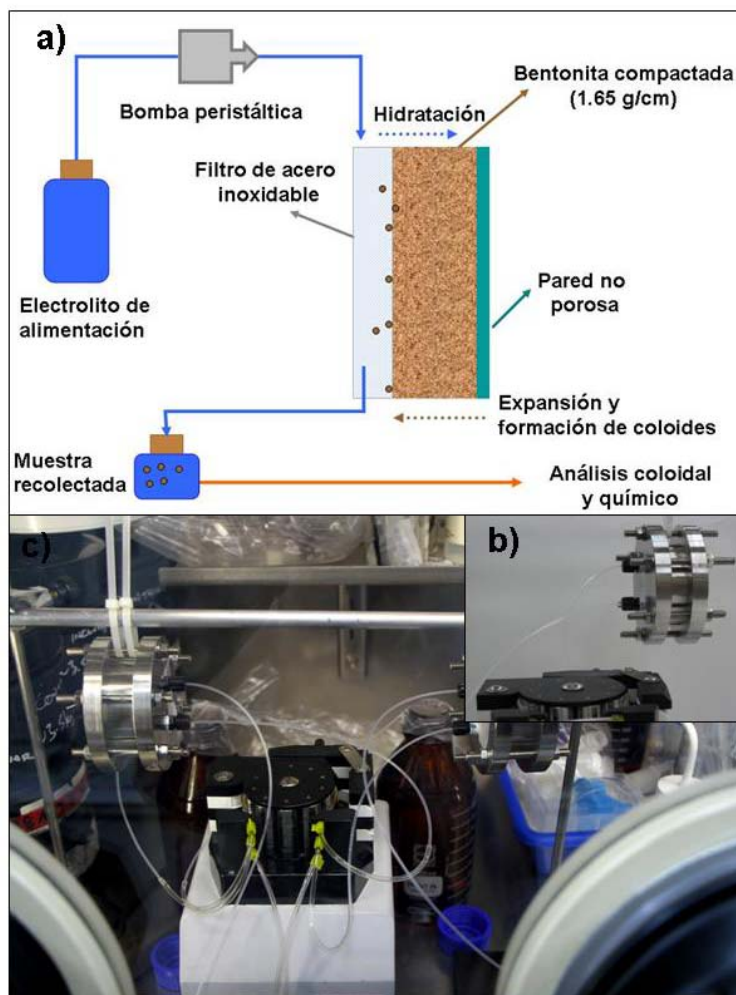


Figura 5.3. a) Diagrama esquemático del experimento; b) Celda de generación usada en los ensayos; c) Montaje experimental de generación del sistema dinámico en la cámara de guantes.

Un esquema básico de los ensayos de generación en condiciones dinámicas se muestra en la Figura 5.3. El diagrama experimental del ensayo de generación de coloides en condiciones dinámicas se puede observar en la Figura 5.3a.

Las celdas usadas para los ensayos de generación, son básicamente las mismas que se usan para los ensayos de difusión de radionucleidos en arcilla compactada (García-Gutiérrez *et al.*, 2006). La celda de generación usada en los experimentos se muestra en la Figura 5.3b. La celda se conecta a una bomba peristáltica, que alimenta el electrolito (desde su envase contenedor) a través de tubos capilares de teflón (Figura 5.3b). El electrolito fluye a través del filtro hidratando la arcilla. Igual que en el sistema estático, debido a la hidratación, se pueden formar coloides (Figura 5.3a). Una vez que pasa por el filtro, la solución puede arrastrar las partículas generadas, así que se recolecta en un envase para ser analizada periódicamente.

En este caso, el sistema se considera abierto ya que la solución acuosa fluye en la superficie de la arcilla y se renueva constantemente. Los ensayos fueron realizados a dos caudales distintos: 20 mL/día y 595 mL/día correspondientes a una velocidad de  $3 \cdot 10^{-7}$  y  $1.1 \cdot 10^{-5}$  m/s. En la Figura 5.3c se muestra el montaje experimental usado en el laboratorio dentro de la cámara de guantes.

### **5.2.3. Análisis realizados a las muestras de los ensayos de generación.**

En todas las muestras de los ensayos de generación, primeramente se observó si existían coloides en la solución; en su caso, se determinó el tamaño y la concentración de coloides mediante PCS (Capítulo 3). Para ello se tomaron periódicamente 2 mL del electrolito de contacto en las celdas estáticas ó 20 mL del agua eluída en las celdas dinámicas.

En las celdas estáticas, el análisis químico (elementos traza y mayoritarios) se llevó a cabo una vez finalizados los ensayos (cuando no se observó variación significativa de la concentración detectada mediante medidas de PCS). El análisis químico de los electrolitos restantes sirvió para comparar su composición final con la inicial, y así conocer los efectos de la interacción entre la arcilla y la solución, y para comprobar mediante el análisis de los elementos traza, la concentración de coloides generados. El análisis químico de todas las muestras lo llevó a cabo la División de Química Analítica del CIEMAT.



En el caso de las celdas dinámicas, los análisis químicos se pudieron realizar con mayor frecuencia y se pudo estudiar la cinética de evolución de la química de la solución de contacto al interactuar con la arcilla. En la Tabla 5.2 se mencionan los elementos analizados y el límite de detección.

Al finalizar ambos tipos de ensayo, los análisis de PCS y químicos se complementaron con medidas de microscopía electrónica de barrido y difracción de electrones (SEM/EDX) para conocer la morfología/composición de los coloides generados.

Para hacer análisis de microscopía, las suspensiones se filtraron por membranas Millipore de 0.1  $\mu\text{m}$  ó 0.05  $\mu\text{m}$  ó de ultrafiltración YM30, Amicon XM50 y se analizó el sólido depositado en el filtro.

Con objeto de estudiar con más detalle la distribución de tamaño de los coloides generados mediante SPC (Capítulo 3) se seleccionaron todas las muestras de generación de las celdas estáticas analizadas como “caso Grimsel”. En el caso de las celdas dinámicas se seleccionaron muestras obtenidas a distintos tiempos en los tres electrolitos utilizados.

**Tabla 5.2. Elementos analizados en los ensayos de generación y su límite de detección (LD).**

Elemento	Límite de detección (LD)
Na	0.01 mg/L
Cl <sup>-</sup>	0.01 mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05 mg/L
F <sup>-</sup>	0.05 mg/L
Ca	0.03 mg/L
Mg	0.03 mg/L
Ni	0.03 mg/L
Si	0.03 mg/L
K	0.1 mg/L
Alcalinidad	0.10 meq/L
Al	0.03 mg/L
Fe	0.03 mg/L
Mn	0.03 mg/L
Ti	0.03 mg/L

### 5.3. Ensayos de transporte en fractura.

En esta sección se describe el montaje experimental utilizado en diferentes experimentos de transporte con radionucleidos y/o coloides así como la metodología para la caracterización hidrodinámica de las columnas.

#### 5.3.1. Montaje experimental de las columnas y metodología de ensayo.

Las columnas se montaron a partir de testigos de granito provenientes de Grimsel (sondeo FUN1) cuyas características se han descrito en la sección 4.4. La Figura 5.4 muestra un ejemplo del montaje experimental de los ensayos en columna. En la Figura 5.4a se observa un ejemplo de corte longitudinal realizado a una de las columnas de granito. Para el montaje experimental, el granito se introdujo en un tubo plástico de PVC y se selló con resina epoxi, seguidamente se realizó un corte longitudinal para generar una fractura artificial lisa. Finalmente, se juntaron las dos mitades y se sellaron por el borde del tubo plástico con resina epoxi.

En la Figura 5.4b se muestra un ejemplo de un montaje experimental para ensayos de transporte. Las columnas de granito se encuentran acopladas, mediante tubos capilares a un sistema compuesto por la bomba y el colector de fracciones.

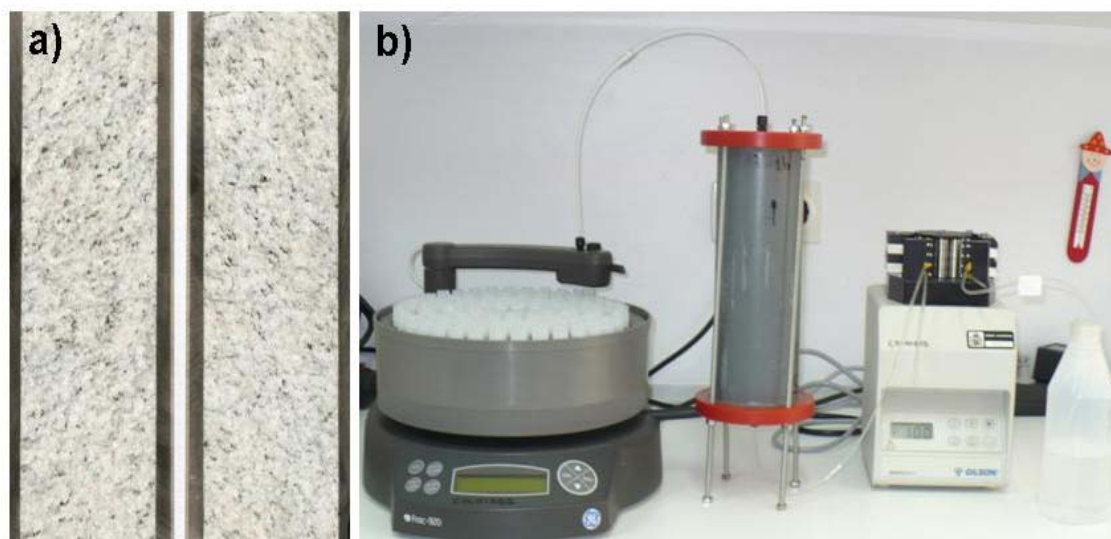


Figura 5.4. a) Ejemplo del corte longitudinal realizado a una columna; b) Montaje experimental para el estudio de transporte en fractura.

Los tubos capilares para el recorrido del fluido son de polietileno con longitudes de 30 cm desde la fuente de alimentación hasta la entrada de la bomba, 30 cm desde la salida de la bomba hasta la entrada a la columna y de 47.5 cm desde la salida por la parte superior de la columna hasta el colector de fracciones.

El volumen muerto (volumen de líquido en los tubos capilares del sistema) se calculó en cada caso.

Para realizar un ensayo de transporte es necesario hacer infiltrar el agua con un trazador a través de la fractura y analizar la concentración del trazador a la salida de la columna, para obtener lo que se conoce como curva de elución.

Para realizar la inyección, se necesita una bomba (tipo HPLC o peristáltica) con lo que se introduce la solución por la parte inferior de la columna. En este estudio la entrada de los trazadores se realiza con ensayos de tipo “pulso” donde el trazador se inyecta mediante una bomba peristáltica (Minipulse3-Gilson). Antes de los ensayos, se verificó la estabilidad del flujo de agua del sistema.

Para medir la variación de concentración de trazador en función del tiempo, se recogen fracciones de solución a la salida de la columna, cuyo volumen se selecciona dependiendo del tipo de análisis que se vaya a realizar.

Después de la inyección del trazador, el tubo de inyección se coloca en la solución libre de trazador (o coloides). El agua eluída de la columna se recoge periódicamente con el colector de fracciones, automático y programable modelo Frac-920-General Electric, en tubos de polietileno previamente pesados, para ser analizada y obtener las curvas de elución.

Al finalizar cada experimento con coloides, la fractura se limpió inyectando una solución de  $\text{NaClO}_4$   $1 \cdot 10^{-4}$  M a flujos de aguas muy elevados (180 mL/h) para garantizar la movilización de los coloides eventualmente retenidos en la fractura. Antes de comenzar un nuevo experimento se verificó que la concentración de coloides o del RN se encontraba bajo el límite de detección de las medidas. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Se utilizaron 6 columnas distintas cuyas características (diámetro, longitud, porosidad y anchura de la fractura) se incluyen en la Tabla 5.3.

La teoría del transporte de radionucleidos y coloides en un medio fracturado y que información se puede obtener de una curva de elución se presenta en el Capítulo 2.

**Tabla 5.3. Características de las columnas de granito usadas en los ensayos de transporte.**

Columna	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>Diámetro (cm)</b>	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
<b>Longitud (cm)</b>	25.10	25.60	16.30	25.10	26.00	25.50
<b>Apertura (b) (cm)</b>	0.057	0.056	0.044	0.028	0.045	0.049
<b>Volumen de la fractura* (volumen de poro, Vp) (mL)</b>	10.00±0.50	10.00±0.50	5.00±0.50	5.00±0.50	8.4±0.50	9.00±0.50

\*Determinado en los ensayos de caracterización hidrodinámica (ver Tabla 5.4).

Una curva de elución representa básicamente la concentración de los solutos inyectados en función del tiempo (o de los mL de volumen eluidos) y se expresa como el cociente entre la concentración de la fracción eluída (C) y la concentración inicial ( $C_0$ ).

Para obtener las curvas de elución, se analizó la actividad de los radionucleidos, la concentración de coloides mediante PCS (usando las curvas de calibración, sección 3.3.1), y cuando fue necesario se midió la conductividad eléctrica de la solución.

Este tipo de estudio permite determinar con que velocidad se mueven los solutos o los coloides en la fractura con respecto al agua y medir, en su caso, el factor de retardo,  $R_f$ .

La determinación del factor de retardo permite estudiar la interacción de un RN con el medio, y se define como la relación entre la velocidad del trazador o coloides ( $v_t$ ) y la velocidad del agua ( $v_w$ ). Experimentalmente el  $R_f$  se puede determinar a través de la comparación entre los picos de las curvas de elución del radionucleido en estudio ( $Pico_{trazador}$ ) y del trazador conservativo (HTO) ( $Pico_{HTO}$ ), siempre que el flujo experimental sea el mismo.

$$R_f = \frac{Pico_{trazador}}{Pico_{HTO}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

A través del análisis de las curvas de elución, se puede obtener también información sobre la existencia de procesos adicionales implicados en la migración,

como la difusión en la matriz de la roca (perpendicular al movimiento del agua) o la retención en las paredes de las fracturas.

### 5.3.2. Caracterización hidrodinámica de las columnas.

El primer paso a llevar a cabo en los estudios de transporte en columna es la caracterización hidrodinámica de la fractura que sirve también para determinar el espacio por el cual fluye el agua, el “volumen de poro”. En nuestro sistema experimental, ese volumen es el volumen de la fractura y se obtiene determinando la posición del pico de la curva de un trazador conservativo.

La caracterización hidrodinámica nos permite obtener una curva de referencia que representa como se mueve el agua en el sistema, así que es necesario utilizar solutos que no tengan una interacción significativa con el medio: tales solutos se definen *conservativos*. Por otra parte, solutos que presentan un retardo con respecto al agua, debido a su retención en el medio, se definen como *no-conservativos*.

Como trazadores conservativos en el laboratorio “no-activo” utilizamos soluciones salinas de NaCl: los iones  $\text{Cl}^-$  tienen adsorción nula en el medio y los iones  $\text{Na}^+$  se adsorben muy poco. En el laboratorio “activo” se utiliza agua tritiada (HTO). Con el HTO se obtiene mayor resolución de la curva, debido a que es posible medir la concentración en volúmenes eluidos más pequeños, proporcionando menor error en la medida. Estos ensayos de caracterización de las columnas sirven básicamente para determinar el volumen de poro de la columna ( $V_p$ ) y el espesor o apertura ( $b$ ) de la fractura mediante la relación:

$$b = \frac{V_p}{W \cdot L} \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde,  $W$  es el diámetro de la columna y  $L$  la longitud de la fractura.

Conocidos estos parámetros, es posible calcular la velocidad del agua. La velocidad del agua en un medio poroso se determina midiendo la conductividad y el gradiente hidráulico, mediante la velocidad de Darcy (Fetter, 1999). Determinar la velocidad en un medio fracturado es mucho más complicado que en un medio poroso, porque se debe calcular la apertura y el gradiente hidráulico de cada fractura. Como alternativa, se determina la velocidad media, la cual depende de la apertura y geometría de la fractura, tal como se ha hecho en este estudio, a través de un trazador conservativo (Lapcevic *et al.*, 1999).

**Tabla 5.4. Caracterización de columnas de granito para ensayos de transporte. Volumen de trazador injectado = V.**

Columna	Trazador	$C_o$	V (mL)	Caudal de agua, $Q \pm 0.15$ (mL/h)	Velocidad de agua, $v$ (m/s)	Tiempo de residencia, $t_R$ (h)
C1	NaCl	0.01 mol/mL	2.00	60.00	$4.18 \cdot 10^{-4}$	0.17
	HTO	$7 \cdot 10^4$ cpm/mL	0.55	67.92	$4.73 \cdot 10^{-4}$	0.15
				30.07	$2.09 \cdot 10^{-4}$	0.33
				4.05	$2.82 \cdot 10^{-5}$	2.47
				3.77	$2.62 \cdot 10^{-5}$	2.65
C2	NaCl	0.01 mol/mL	2.00	60.00	$4.25 \cdot 10^{-4}$	0.17
	HTO	$7.3 \cdot 10^4$ cpm/mL	0.55	31.49	$2.23 \cdot 10^{-4}$	2.64
				1.01	$7.16 \cdot 10^{-6}$	0.32
				1.1	$7.79 \cdot 10^{-6}$	9.90
				3.79	$2.69 \cdot 10^{-5}$	9.09
C3	NaCl	0.10 mol/mL	2.00	1.33	$1.20 \cdot 10^{-5}$	3.76
C4	NaCl	0.01 mol/mL	2.00	55.20	$7.82 \cdot 10^{-4}$	0.09
C5	HTO	$1.01 \cdot 10^5$ cpm/mL	1.41	4.95	$3.51 \cdot 10^{-5}$	2.02
C6	HTO	$1.01 \cdot 10^5$ cpm/mL	1.41	4.91	$3.48 \cdot 10^{-5}$	2.04

Por lo tanto, en los ensayos se calculó la velocidad media a través del área transversal de la columna ( $b \cdot W$ ) y el caudal usado para cada experimento.

En la Tabla 5.4 se presenta un resumen de los ensayos de caracterización hidrodinámica realizados en todas las de las columnas.

### 5.3.3. Ensayos de transporte con coloides.

Para estudiar el efecto del *flujo de agua, del tamaño de partícula y de la concentración* sobre el comportamiento de los coloides en un medio fracturado se llevaron a cabo ensayos de transporte en columnas con distintos tipos de coloides.

Dada la importancia de los coloides de bentonita en nuestros estudios, se llevaron a cabo experimentos específicos en un amplio rango de condiciones experimentales. También se estudiaron coloides de oro (40 y 100 nm) y látex (30, 115, 220, 500 nm). Los coloides de oro y látex se seleccionaron como sistemas coloidales modelos ya que poseen carga negativa como los coloides de bentonita, tal como se ha descrito en la sección 4.3. Las características iniciales de las suspensiones coloidales empleadas en los experimentos (pH, conductividad, potencial  $\zeta$ ) se pueden observar en la Tabla 4.3.

El uso de distintos tipos de coloides es ventajoso porque permite analizar el efecto de diferentes parámetros como el tamaño, la densidad o la morfología sobre el transporte.

En la Tabla 5.5 se especifican las características de cada ensayo: sistema coloidal empleado, columna utilizada, concentración de la suspensión coloidal, las condiciones iniciales de flujo y velocidad del agua y el tiempo de residencia correspondiente.

En todos los ensayos con coloides se inyectaron  $2 \pm 0.01$  mL de suspensión coloidal y la su concentración inicial y tamaño se comprobó por PCS antes de ser alimentada a la columna.

En el caso de los ensayos con coloides es muy importante valorar la fracción que se mueve sin retardo y la recuperación total de los mismos.

En algunos casos, una vez finalizada la serie de ensayos de transporte con coloides, las columnas de granito se abrieron para inspeccionar visualmente la superficie de la fractura y analizar una eventual acumulación de material coloidal.

Tabla 5.5. Características de los ensayos de transporte realizados con coloides.

Coloides	Columna	C <sub>0</sub> (mg/L )	Caudal de agua, Q ± 0.15 (mL/h)	Velocidad de agua v (m/s)	Tiempo de Residencia t <sub>R</sub> (h)
Látex 220nm	C4	42.00	70.20	9.95·10 <sup>-4</sup>	0.07
			52.20	7.40·10 <sup>-4</sup>	0.10
			7.92	1.12·10 <sup>-4</sup>	0.63
			3.72	5.27·10 <sup>-5</sup>	1.34
			0.60	8.50·10 <sup>-6</sup>	8.33
Au 40nm	C1	11.00	69.00	4.80·10 <sup>-4</sup>	0.14
			9.60	6.68·10 <sup>-5</sup>	1.04
			0.96	6.68·10 <sup>-6</sup>	10.42
Au100 nm	C1	11.00	69.00	4.80·10 <sup>-4</sup>	0.14
		6.28	9.60	6.68·10 <sup>-5</sup>	1.04
		11.00	0.96	6.68·10 <sup>-6</sup>	10.42
	C4	11.00	93.60	1.33·10 <sup>-3</sup>	0.05
			63.35	8.98·10 <sup>-4</sup>	0.08
			46.20	6.55·10 <sup>-4</sup>	0.11
			39.42	5.59·10 <sup>-4</sup>	0.13
			23.40	3.32·10 <sup>-4</sup>	0.21
			15.78	2.24·10 <sup>-4</sup>	0.32
			3.85	5.46·10 <sup>-5</sup>	1.30
Bentonita	C1	100	69.00	4.64·10 <sup>-4</sup>	0.15
			9.60	6.68·10 <sup>-5</sup>	1.04
			0.96	6.68·10 <sup>-6</sup>	10.40
	C4	100	22.56	3.20·10 <sup>-4</sup>	0.22
			3.74	5.31·10 <sup>-5</sup>	1.34
			2.24	3.17·10 <sup>-5</sup>	2.23
			0.80	1.13·10 <sup>-5</sup>	6.27
		500	3.68	5.22·10 <sup>-5</sup>	1.36
		1000	3.71	5.26·10 <sup>-5</sup>	1.35
Látex 30 nm	C3	91.00	1.20	1.17·10 <sup>-5</sup>	3.85
		500			
Látex 115 nm		50.00			
		500			
Látex 500 nm		50.00			



### 5.3.4. Ensayos de transporte con radionucleidos en presencia y ausencia de coloides de bentonita.

Los ensayos con radionucleidos (RN) se realizaron en ausencia y en presencia de coloides de bentonita. Primero se estudió el radionucleido “sólo” para observar su migración en fractura y seguidamente el radionucleido en presencia de coloides de bentonita. Todos los ensayos con radionucleidos se llevaron a cabo en la instalación radiactiva IR-08 del CIEMAT y en las columnas C2, C5 y C6.

#### **Transporte de radionucleidos.**

Las características de los radionucleidos empleados en los ensayos de migración se encuentran en la sección 4.6. Los diferentes ensayos con radionucleidos solos se describen en la Tabla 5.6.

Tal como se ha explicado anteriormente en estos ensayos se mide la actividad del trazador a la salida de la columna. La actividad de los radionucleidos emisores de radiación beta y alfa fue medida con un contador de centelleo líquido modelo TRI-CARB 2700-TR-Packard y la actividad de los emisores gamma mediante un contador gamma modelo Cobra II Autogamma, Packard).

**Tabla 5.6. Condiciones experimentales de los ensayos de migración con radionucleidos realizados en la columna. Volumen de trazador inyectado= V; Velocidad del agua= v.**

Ensayo	RN	Columna	C <sub>0</sub> (mol/L)	pH	V (mL)	Caudal de agua, Q ± 0.15 (mL/h)	v (m/s)	Tiempo de residencia t <sub>R</sub> (h)
M1	<sup>233</sup> U	C2	4.45·10 <sup>-4</sup>	9.80	0.50	0.90	6.38·10 <sup>-6</sup>	11.11
M2	<sup>233</sup> U	C5	2.12·10 <sup>-4</sup>	8.00	1.20	4.76	4.13·10 <sup>-5</sup>	1.75
M3	<sup>233</sup> U	C5	2.12·10 <sup>-4</sup>	7.00	1.20	4.58	3.98·10 <sup>-5</sup>	1.82
M4	<sup>233</sup> U	C5	2.12·10 <sup>-4</sup>	2.00	1.10	4.30	3.73·10 <sup>-5</sup>	1.93
M5	<sup>137</sup> Cs	C6	5.14·10 <sup>-7</sup>	7.00	0.99	4.45	3.77·10 <sup>-5</sup>	1.88
M6	<sup>85</sup> Sr	C2	1.01·10 <sup>-6</sup>	9.60	0.50	1.00	7.10·10 <sup>-6</sup>	10.00

**Transporte de radionucleidos en presencia de coloides de bentonita.**

Los ensayos de transporte de RN en presencia de coloides de bentonita (CB) se realizaron trazando una alícuota de coloides de bentonita con el radionucleido de interés. Como los trazadores están en solución ácida, se procuró ajustar el pH final con NaOH 0.1 M a pH 8 - 10. Esta solución se mantuvo en agitación durante 5 días para garantizar el equilibrio antes de alimentarse a la columna. En la Tabla 5.7 se presentan las condiciones experimentales de los ensayos con radionucleidos en presencia de coloides.

**Tabla 5.7. Ensayos con radionucleidos en presencia de coloides de bentonita (CB). Caudal de agua= Q; Columna= Colu.; Tiempo de residencia = $t_R$ ; Concentración inicial del trazador = $C_0$ .**

Ensayo	Trazador	Colu.	RN (mg/L)	CB (mg/L)	$C_0$ (mol/L)	V (mL)	Q $\pm 0.15$ (mL/h)	v (m/s)	$t_R$ (h)
CM1	$^{235}\text{U}+\text{CB}$	C5	$4.45 \cdot 10^{-4}$	50.00	$2.24 \cdot 10^{-4}$	1.13	4.22	$3.76 \cdot 10^{-5}$	1.9
CM2	$^{235}\text{U}+\text{CB}$	C5	$4.45 \cdot 10^{-4}$	50.00	$2.24 \cdot 10^{-4}$	1.17	1.01	$8.68 \cdot 10^{-6}$	8.3
CM3	$^{235}\text{U}+\text{CB}$	C2	$4.45 \cdot 10^{-4}$	56.00	$1.98 \cdot 10^{-4}$	0.50	1.04	$7.40 \cdot 10^{-6}$	9.6
CM4	$^{137}\text{Cs}+\text{CB}$	C6	$3.67 \cdot 10^{-7}$	97.00	$3.67 \cdot 10^{-7}$	1.14	4.40	$3.54 \cdot 10^{-5}$	2.0
CM5	$^{85}\text{Sr}+\text{CB}$	C2	$1.01 \cdot 10^{-6}$	93.00	$4.40 \cdot 10^{-8}$	0.68	1.10	$7.8 \cdot 10^{-6}$	9.1

**5.3.5. Ensayos de adsorción.**

Previo al estudio del transporte de un RN en presencia de coloides de bentonita se valoró la sorción del mismo sobre los coloides en las condiciones experimentales de trabajo y se analizó experimentalmente su sorción el granito molido (fracción 2-4 mm).

Para conocer el grado de adsorción del radionucleido en un sólido se determina el coeficiente de distribución ( $K_d$ ). El coeficiente de distribución se calcula mediante la relación:

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde  $C_i$  y  $C_f$  son las actividades inicial y final respectivamente (Bq/mL),  $m$  es la masa del sólido (g) y  $V$  el volumen del líquido (mL).

La mezcla de la fase sólida y líquida a la relación  $V/m$  deseada se pone en un tubo de centrifuga y se añade el radionucleido. Después de añadir el trazador los tubos se mantienen en agitación durante el tiempo deseado. Pasado este tiempo se separan la fase líquida y la sólida mediante centrifugación o ultra-centrifugación. Luego, se tomaron tres alícuotas del sobrenadante de cada tubo para analizar la actividad final en el líquido. La sorción del RN en los tubos de ensayo se determina para tomarla eventualmente en cuenta en los cálculos del  $K_d$ .

## 5.4. Bibliografía.

- Alonso, U., Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Experimental approach to study the colloid generation from the bentonite barrier to quantify the source term and to assess its relevance on the radionuclide migration. In: D.S. Dunn, C. Poissot and B. Begg (Editors), Material Research Society, Boston. pp. 605-610.
- Fetter, C. W., 1999. Contaminant Hydrogeology. Prentice-Hall, New Jersey.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J., 2006. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. Journal of Iberian Geology. 32, 37-55.
- Lapcevic, P.A., Novakowski, K.S., Sudicky, E.A., 1999. The interpretation of a tracer experiment conducted in a single fracture under conditions of natural groundwater flow. Water Resources Research. 35, 2301- 2312.
- Miller, W., Alexander, W.R., Chapman, N., McKinley, J., Smellie, J., 1994. Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive waste, Elsevier, The Netherlands.

## Capítulo 6

---

# Ensayos de Generación de Coloides de Bentonita: Resultados

### 6.1. Introducción.

La bentonita compactada en contacto con el agua, proveniente de la formación geológica donde se encuentra emplazado el AGP, se hidrata, se hincha y en su superficie se forma un gel que puede penetrar en las fisuras que presenta la roca almacén (Grindrod *et al.*, 1999). A través de procesos de erosión en la superficie del gel es posible que se *generen* partículas coloidales. El interés en el estudio de los procesos de generación de coloides desde la bentonita compactada es doble. Por un lado, es necesario conocer las condiciones en las que los coloides se pueden formar, para evaluar su papel en el transporte de RN en el repositorio. Por otra parte, la erosión de la bentonita podría afectar a su funcionalidad y comportamiento a largo plazo como barrera de ingeniería (Herbert *et al.*, 2004; Push, 1999).

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de generación de coloides de bentonita realizados en el laboratorio. Se analizaron condiciones representativas del sistema *real*, considerando la posible generación de coloides desde la bentonita, compactada a alta densidad y confinada, como la existente en un repositorio.

Existen estudios previos sobre la generación de coloides de bentonita en sistemas no confinados (Bessho y Degueldre, 2009; Degueldre, *et al.*, 2009; Kaufhold y Dohrmann, 2008), pero son muy escasos los estudios de generación realizados en las condiciones del sistema *real* (Alonso *et al.*, 2007; Baik *et al.*, 2007; Missana *et al.*,

2003; Seher *et al.*, 2008).

En este trabajo se abordan dos posibles escenarios: el primero, *estático*, en el que el agua que hidrata la bentonita está inmóvil y el segundo, *dinámico*, en el que el agua fluye en la superficie de la arcilla, simulando la posible existencia de una fractura conductiva.

Alonso *et al.* (2007) estudiaron la generación de coloides desde la bentonita compactada ( $1.2 - 1.6 \text{ g/cm}^3$ ) y en condiciones *estáticas*, en el mismo sistema experimental que se ha utilizado en este estudio. Estos autores utilizaron bentonita FEBEX y evaluaron principalmente la importancia de la densidad de compactación de la arcilla. Demostraron que la generación depende de la densidad de compactación y que esta dependencia puede estar razonablemente definida por una función exponencial creciente. También, observaron cierta dependencia con la química de la solución acuosa: la mayor generación de coloides se observó en agua desionizada, mientras que la cantidad de coloides generada era despreciable en soluciones de fuerza iónica ( $I$ ) superior a  $10^{-2} \text{ M}$ .

En estos ensayos *estáticos* además apreciaban claramente que el sistema alcanzaba un equilibrio: mientras que, en un principio, la generación de coloides era lineal, al cabo de un tiempo, en todos los casos, la concentración de coloides en solución se mantenía constante en el tiempo. Es decir, se podía determinar una cantidad máxima de coloides generados bajo unas condiciones experimentales dadas.

En este Capítulo se pretende analizar parámetros, que no se habían estudiado anteriormente en el sistema *estático*, y potencialmente importantes en la generación de los coloides. Por ejemplo, es de interés el estudio del efecto del catión de cambio de la arcilla, del área de la superficie expuesta a la hidratación y de la relación sólido/líquido (arcilla/solución de contacto).

Adicionalmente, se han llevado a cabo ensayos de generación en condiciones *dinámicas* para evaluar la posible contribución de la presencia de un flujo de agua. El flujo aportaría una fuerza de cizalla adicional en la superficie de la bentonita, potencialmente importante para la erosión de la misma.

En todas las configuraciones de ensayo, se consideraron medios acuosos de distinta naturaleza pero neutros-alcalinos y de baja fuerza iónica; condiciones necesarias, para asegurar la estabilidad de los coloides y, por lo tanto, más relevantes en el contexto de un almacenamiento de residuos radiactivos.

Los ensayos de generación a escala de laboratorio son básicos para entender los mecanismos de generación y obtener datos cuantitativos que permitan valorar los

resultados de generación de coloides obtenidos *in-situ*, en la galería FEBEX (Capítulo 1), que será abordado en el Capítulo 8.

Por esa razón, se ha querido hacer hincapié en las condiciones experimentales presentes en el ensayo *in-situ*, o “caso Grimsel”, utilizando la bentonita FEBEX a una densidad de compactación de  $1.65 \text{ g/cm}^3$  y estudiando la generación de coloides en aguas naturales muestreadas en el túnel FEBEX (SJ5-3 y FUN2-3). Los resultados se han comparado con los obtenidos con electrolitos simples de fuerza iónica parecida: NaCl,  $\text{CaCl}_2$  y Mixto (electrolito con Ca-Na, de composición similar a las aguas de Grimsel).

Finalmente, se ha querido hacer estudiar más en detalle la distribución de tamaño de los coloides generados en las condiciones experimentales más importantes.

La descripción de los sistemas experimentales y la metodología empleada para llevar a cabo las medidas se ha descrito en el Capítulos 5 (sección 5.1).

## **6.2. Generación de coloides de bentonita en condiciones estáticas.**

Para estudiar la generación de coloides en el sistema estático se analizó en primer lugar el complejo de cambio de la bentonita. Se utilizó la bentonita FEBEX que es cálcico-magnésica (Tabla 4.2), sin ningún tratamiento y también en sus formas homoiónicas en sodio (Na-FEBEX) y en calcio (Ca-FEBEX). Todos los ensayos con los tres tipos de arcilla se llevaron a cabo en distintos electrolitos cuya evolución química se ha analizado al final del experimento. Las características y composiciones químicas de las soluciones iniciales se encuentran en la Tabla 4.7.

En segundo lugar, se estudió el efecto de la superficie de bentonita expuesta a la hidratación y de la relación sólido/líquido sobre la generación. Se ha analizado, en los casos más relevantes, la distribución de tamaño de los coloides generados y su micro-estructura.

La Tabla 6.1 presenta un resumen de todos los ensayos de generación realizados. En esta tabla se enumeran los ensayos (G1 - G17), se especifica el tipo de bentonita estudiada, la densidad de compactación de la bentonita ( $\rho_d$ ), el tipo de electrolito de contacto y su volumen (V), la superficie de bentonita expuesta a la hidratación (S), la duración de los experimentos y los resultados obtenidos de los ensayos de generación: masa de coloides generados al equilibrio: (Coloides (mg)),

tamaño de partícula medio medido por PCS, y masa de coloides normalizada al área de la superficie expuesta a la hidratación (Coloides/S).

La Tabla 6.1 ayudará, junto con las graficas, a la descripción y análisis de los resultados.

**Tabla 6.1. Resumen de los ensayos de generación llevados a cabo en un sistema estático.**  $\rho_d$ = densidad de compactación de la arcilla; V=Volumen de electrolito; S=superficie de arcilla expuesta; LD= limite de detección.

Ensayo	Bentonita	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Electrolito	V (mL)	S (cm <sup>2</sup> )	Duración (días)	Coloides (mg)	Tamaño PCS (nm)	Coloides/S mg/cm <sup>2</sup>
G1	FEBEX	1.60	GW	200	3.53	354	3.78 ± 1.00	329 ± 59	1.07 ± 0.28
G2	FEBEX	1.60	GW	200	1.77	354	1.36 ± 0.40	323 ± 51	0.77 ± 0.23
G3	FEBEX	1.60	NaCl 10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	354	3.41 ± 0.60	318 ± 77	0.97 ± 0.16
G4	FEBEX	1.60	CaCl <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	270	3.99 ± 1.70	515 ± 56	1.13 ± 0.48
G5	Na-FEBEX	1.60	GW	200	3.53	334	17.84 ± 3.06	347 ± 70	5.05 ± 0.87
G6	Na-FEBEX	1.60	GW	200	1.77	334	8.97 ± 2.51	376 ± 84	5.07 ± 1.42
G7	Na-FEBEX	1.60	NaCl·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	334	21.00 ± 5.00	289 ± 3	5.95 ± 1.42
G8	Na-FEBEX	1.60	CaCl <sub>2</sub> ·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	334	7.40 ± 2.0	410 ± 82	2.10 ± 0.57
G9	Ca-FEBEX	1.60	GW	200	3.53	339	0.70 ± 0.60	LD	0.20 ± 0.17
G10	Ca-FEBEX	1.60	GW	200	1.77	339	0.67 ± 0.40	LD	0.38 ± 0.23
G11	Ca-FEBEX	1.60	NaCl·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	339	0.69 ± 0.60	LD	0.20 ± 0.17
G12	Ca-FEBEX	1.60	CaCl <sub>2</sub> ·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	339	0.47 ± 0.30	LD	0.13 ± 0.08
G13	FEBEX	1.65	NaCl·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	179	24.00 ± 4.00	456 ± 19	6.80 ± 1.13
G14	FEBEX	1.65	Mixto·10 <sup>-3</sup> M	200	3.53	179	15.12 ± 1.74	494 ± 98	4.28 ± 0.49
G15	FEBEX	1.65	FUN2-3	200	3.53	179	14.49 ± 2.70	519 ± 93	4.10 ± 0.76
G16	FEBEX	1.65	SJ5-3	200	3.53	179	17.29 ± 3.00	481 ± 69	4.90 ± 0.85
G17	FEBEX	1.65	NaCl·10 <sup>-3</sup> M	500	3.53	179	21.00 ± 5.00	453 ± 68	5.95 ± 1.42

### 6.2.1. Efectos del complejo de cambio de la arcilla y del electrolito de contacto.

#### **Bentonita FEBEX.**

Para los ensayos con la bentonita FEBEX se han utilizado dos densidades de compactación: 1.60 y 1.65 g/cm<sup>3</sup>. Los datos de generación de coloides de la bentonita FEBEX corresponden a los ensayos G1 - G4 y G13 - G17 en la Tabla 6.1.

La Figura 6.1 muestra la evolución de la concentración de coloides generados en los ensayos con la bentonita FEBEX compactada a 1.60 g/cm<sup>3</sup> en diferentes electrolitos. Se incluyen, por comparación, los resultados en agua desionizada y NaCl·10<sup>-2</sup> M obtenidos en los estudios realizados por Alonso *et al.* (2007).

En esta figura se aprecia que existe, inicialmente, un aumento lineal de los coloides generados. Transcurridos aproximadamente 50 días de experimentación, la concentración de partículas se mantiene prácticamente constante, indicando que el sistema ha alcanzado el equilibrio, confirmando los estudios previos de Alonso *et al.* (2007). En el equilibrio, se obtiene la máxima cantidad de coloides generada por la bentonita en las condiciones geoquímicas dadas, que se presentan en la Tabla 6.1. También se confirma que la concentración de coloides en el equilibrio depende de la fuerza iónica (I) del electrolito de contacto. En agua desionizada (I < 1·10<sup>-5</sup> M) la masa de coloides obtenidos en los ensayos fue la más alta (23.63 ± 4.00 mg). De todas formas esta masa de bentonita erosionada representaría sólo un 0.5 % de la masa total de la arcilla usada en la celda de generación (4.80 g).

Los ensayos que se han realizado en este estudio se centraron principalmente en electrolitos de fuerza iónica baja (1·10<sup>-3</sup> M, NaCl, CaCl<sub>2</sub> y GW). Los valores obtenidos en estos tres ensayos fueron mayores que los observados anteriormente para el NaCl de mayor fuerza iónica (1·10<sup>-2</sup> M, Figura 6.1), pero muy similares entre ellos, entre 3 y 4 mg (Tabla 6.1), a pesar de la diferente composición química.

En principio, se espera que el Ca en solución inhiba la generación de coloides, sin embargo, es posible que, en estas condiciones de fuerza iónica y debido a intercambio catiónico, el calcio en solución se incorpore a la arcilla y el electrolito se empobrezca en calcio. Estos efectos se discutirán más adelante.

Al aumentar la densidad de la arcilla a 1.65 g/cm<sup>3</sup>, la generación de coloides debe ser bastante superior, con lo que pequeñas diferencias debidas a la composición química del electrolito pueden hacerse más evidentes.



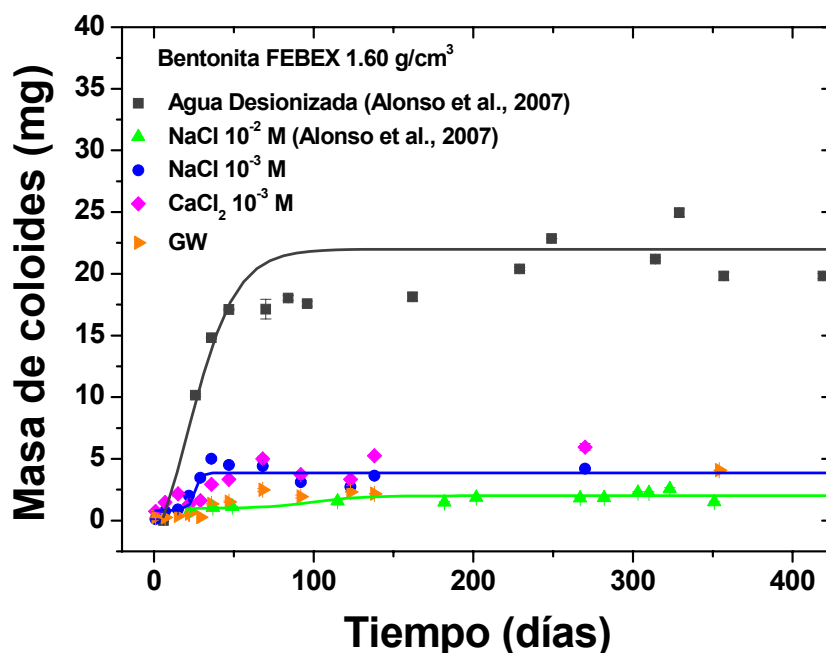


Figura 6.1. Evolución de la masa de coloides generada en los ensayos con bentonita FEBEX ( $1.60 \text{ g/cm}^3$ ). Se incluyen, por comparación, las gráficas de la generación en agua desionizada y  $\text{NaCl} \cdot 10^{-2} \text{ M}$  del estudio de Alonso *et al.* (2007).

La Figura 6.2 muestra las curvas de generación obtenidas para la bentonita FEBEX compactada a  $1.65 \text{ g/cm}^3$  en cuatro aguas de fuerza iónica similar (ensayos G13 - G16, Tabla 6.1).

En primer lugar se observa que, efectivamente, la generación de coloides es significativamente mayor a esta densidad, de acuerdo con la dependencia exponencial con la densidad, encontrada en Alonso *et al.* (2007). Por ejemplo, para el  $\text{NaCl}$  de  $I=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  observamos una diferencia de casi un orden de magnitud (24 mg de coloides generados a la densidad de  $1.65 \text{ g/cm}^3$  frente a los 3.40 mg generados a la menor densidad).

Esta mayor generación permite apreciar mejor las diferencias debidas a la composición química del agua. De hecho, se observa claramente que la generación de coloides en electrolitos de la misma fuerza iónica ( $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) está más favorecida en ausencia de calcio. Sigue observándose una generación de coloides parecida en aguas de similar concentración en calcio. Los posibles efectos de la interacción agua / arcilla se comentarán más adelante.

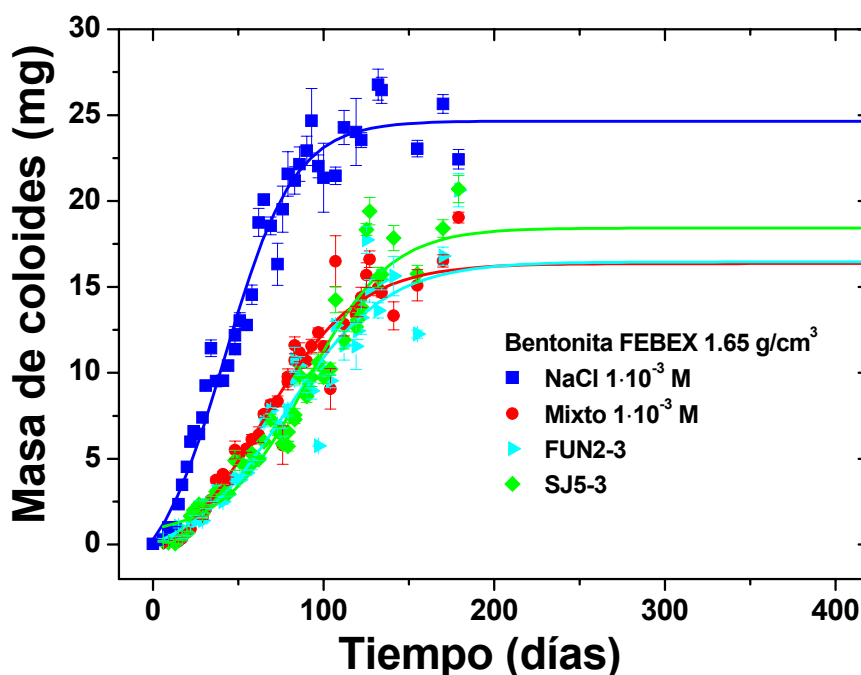


Figura 6.2. Evolución de la concentración de coloides en la arcilla FEBEX (1.65 g/cm<sup>3</sup>) en electrolitos de fuerza iónica aproximada 1·10<sup>-3</sup> M.

### **Bentonita Na-FEBEX y Ca-FEBEX.**

Los datos de generación de coloides desde las bentonitas homoiónicas Na-FEBEX y Ca-FEBEX, corresponden a los ensayos G5-G12 de la Tabla 6.1. Como se puede apreciar en la Tabla 6.1, a paridad de densidad y electrolito de contacto, la generación de coloides desde la bentonita Na-FEBEX es siempre mayor que desde la bentonita FEBEX. Sin embargo, se observa que la generación de coloides a partir de la bentonita Ca-FEBEX es prácticamente nula en todos los electrolitos, con valores cercanos o inferiores al límite de detección del PCS, lo que indica que la generación de coloides en arcillas cálcicas es poco significativa.

#### **6.2.2. Efecto de la superficie de contacto.**

Por cada tipo de bentonita se analizó la cantidad de coloides generada en función de la superficie de bentonita expuesta a la hidratación. En los ensayos estándar, la superficie total expuesta de la arcilla es 3.53 cm<sup>2</sup> (dos caras de la pastilla de bentonita expuestas). Para realizar este estudio, se hicieron celdas que incorporaban un material no poroso en una de las dos caras de la pastilla (sección

5.2.1) reduciendo la superficie expuesta a la mitad. Estos ensayos corresponden al G2, G6 y el G10, que se comparan, respectivamente, con los ensayos estándar G1, G5 y G9 (Tabla 6.1).

Se puede apreciar que en el ensayo G2, con bentonita FEBEX se obtiene aproximadamente un 50 % menos de coloides con respecto a la celda con el doble de superficie expuesta, G1, (1.36 mg frente a 3.68 mg). En los ensayos con Na-FEBEX G5 y G6 se observa similar comportamiento, con una producción de coloides de 17.84 y 8.97 mg respectivamente.

Para los ensayos G9 y G10, con la Ca-FEBEX, no se observó una diferencia significativa en la generación al variar la superficie, pero este resultado es consecuencia de que, en ambos casos, la concentración es muy cercana al límite de detección, o nula.

Por consiguiente, los resultados muestran que la generación de coloides es dependiente de la superficie de arcilla expuesta al electrolito de contacto, que además, en nuestro caso, se corresponde a la superficie disponible para la extrusión (o transporte) ya que los poros del filtro son de 100  $\mu\text{m}$ . Esta observación es muy útil, ya que normalizando la masa de los coloides generados a la superficie expuesta se pueden comparar diferentes experimentos en diferentes condiciones experimentales. En la Tabla 6.1, se muestran también los resultados de todos los ensayos de generación normalizados al área superficial de la bentonita expuesta al electrolito (coloides/S en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , última columna).

### 6.2.3 Efecto de la relación sólido/líquido.

La Figura 6.3 muestra la evolución de la concentración de los coloides generados desde la bentonita FEBEX ( $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) en dos celdas idénticas, con volúmenes iniciales de electrolito NaCl  $10^{-3}\text{M}$  de 200 y 500 mL, correspondientes a una relación sólido líquido (S:L) de 0.024 y 0.010 kg/L, respectivamente.

En la gráfica se observa que la generación es ligeramente más ralentizada en la celda con mayor volumen de electrolito (S:L= 0.010 kg/L), efecto que no está del todo claro. Sin embargo, la concentración final es similar en ambos casos.

Los factores que pueden afectar a la generación de coloides variando la relación sólido - líquido (S:L) estarían principalmente relacionados con los procesos de disolución de las sales de la bentonita que, junto con los procesos de intercambio iónico, modificarían la composición química del agua.

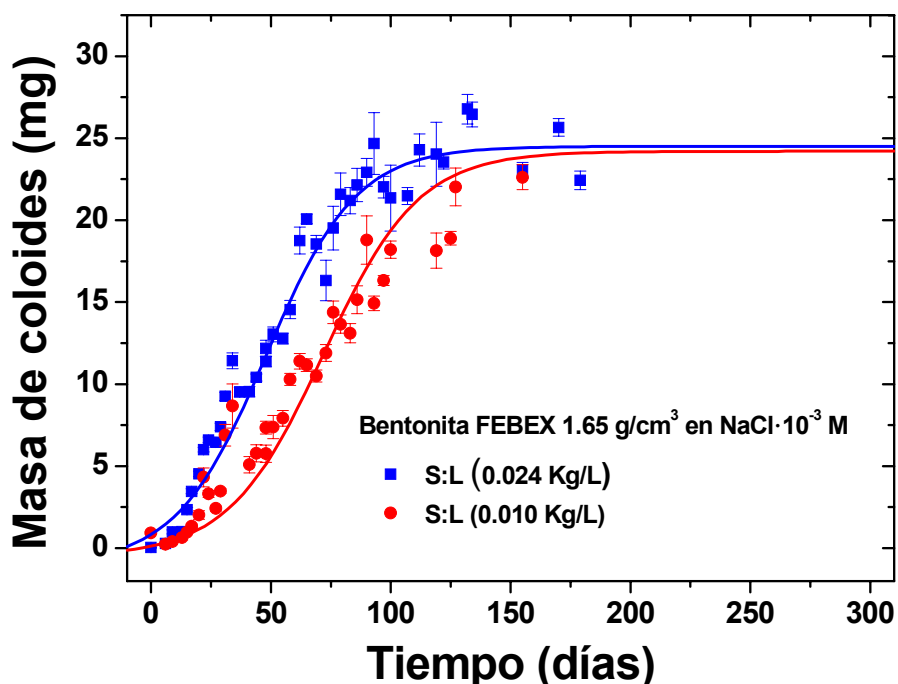


Figura 6.3. Generación de coloides de bentonita FEBEX (1.65 g/cm³) a dos relaciones sólido / líquido.

El análisis químico de los electrolitos finales de estos ensayos, que serán tratados más adelante, puede ayudar a comprender por qué la masa de coloides generados es prácticamente la misma en los dos casos.

#### 6.2.4. Concentración de coloides: medidas de PCS y análisis del aluminio.

Los análisis químicos de los elementos trazas en las soluciones que habían estado en contacto con la celda de generación, sirvieron para confirmar la concentración de coloides de bentonita. Se ha comentado en la sección 3.4.5 que la determinación de elementos traza (Al, Fe, Ti y Mg) sobre todo el Al, puede emplearse para evidenciar la presencia de coloides de bentonita (Missana *et al.*, 2008) y para validar las concentraciones de coloides de bentonita determinados por PCS.

La Tabla 6.2 muestra la comparación de las concentraciones de coloides de bentonita medidas por PCS y las determinadas mediante la concentración de Al en los ensayos G1, G13, G14, G15 y G16.

En la tabla se aprecia que las medidas de concentración de coloides determinadas por ambas técnicas son totalmente comparables.

**Tabla 6.2. Comparación de las medidas de concentración de coloides de bentonita medida por PCS y mediante la concentración de Al.**

Ensayo	Bentonita	$\rho_d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Electrolito	Concentración de coloides medidos por PCS (mg/L)	Concentración de coloides medidos por ICP-MS Al (mg/L)
G1	FEBEX	1.60	GW	3.78 ± 1.00	4.27 ± 0.43
G13	FEBEX	1.65	NaCl 10 <sup>-3</sup> M	24.00 ± 4.00	22.00 ± 2.20
G14	FEBEX	1.65	Mixto 10 <sup>-3</sup> M	15.12 ± 1.74	13.30 ± 1.33
G15	FEBEX	1.65	FUN2-3	14.49 ± 2.70	14.75 ± 1.48
G16	FEBEX	1.65	SJ5-3	17.29 ± 3.00	14.75 ± 1.48

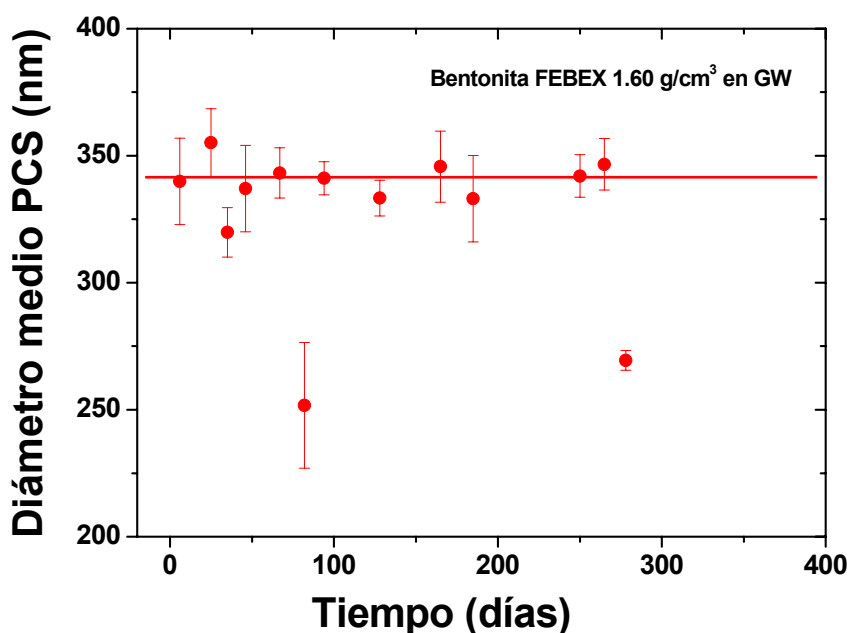
### 6.2.5. Estudio de las distribuciones de tamaño de los coloides generados.

Se hizo un estudio detallado de las distribuciones de tamaño en la serie de ensayos con bentonita FEBEX a la densidad de 1.65 g/cm<sup>3</sup> (G13 - G16, Tabla 6.1). Se había comentado que la cantidad de coloides generada en estos ensayos, se encuentra en un rango de aproximadamente 4 - 7 mg/cm<sup>2</sup> en todos los electrolitos; con el valor máximo correspondiente al NaCl 10<sup>-3</sup>M, único electrolito sin calcio.

El tamaño de los coloides generados se determinó inicialmente por PCS a la vez que se medía de la concentración. La Figura 6.4 presenta un ejemplo de la evolución del tamaño con el tiempo en una celda de bentonita FEBEX en agua de Grimsel (GW).

Así como se ve en la Figura 6.4, en las curvas obtenidas por PCS no se aprecia una evolución clara del tamaño en función del tiempo en ninguna de las muestras así que se consideró, para cada celda, el valor medio de tamaño coloidal, obtenido a partir de todas las medidas efectuadas. Estos valores medios (300 – 500 nm) y su desviación estándar se presentan en la Tabla 6.1.

En los ensayos G13 - G16, representativos del “caso Grimsel” los tamaños medios medidos por PCS fueron similares; aunque los coloides generados en NaCl 1·10<sup>-3</sup> M (G13) presentaron un tamaño ligeramente menor.



**Figura 6.4. Evolución del tamaño de partícula en el ensayo de generación desde la bentonita FEBEX con GW como electrolito de contacto (G1).**

El PCS, como ya hemos comentado, no da información directa sobre la distribución del tamaño de los coloides presentes en solución, sino que da una información promediada. Los coloides de bentonita representan un sistema polidisperso, así que es muy interesante saber cómo varían las distribuciones de tamaño en función de la química del sistema.

Por ello, se decidió hacer un estudio más detallado con la técnica de SPC (Capítulo 3). Mediante esta técnica fue posible contar el número de coloides en un rango de 50 hasta 5000 nm (sección 3.2.2) en intervalos de tamaños de 50-100 nm, 100-150 nm, 150-200 nm, 200-300 nm, 300-500 nm, 500-700 nm, 700-1000 nm, 1000-1500 nm, 1500-2000 nm y 2000-5000 nm.

La Figura 6.5 muestra la distribución de concentración normalizada (número de partículas·mL<sup>-1</sup>·nm<sup>-1</sup>) de las partículas generadas por la bentonita FEBEX a 1.65 g/cm<sup>3</sup> en las soluciones: NaCl 10<sup>-3</sup> M, Mixto 10<sup>-3</sup> M, FUN2-3 y SJ5-3.

En esta figura, se aprecia una dependencia de la concentración de partículas en solución por rango de tamaños, con una concentración máxima en torno a los 100 nm y que va decreciendo a medida que el tamaño aumenta.

En el electrolito NaCl 10<sup>-3</sup> M, se observa una concentración de partículas pequeñas (tamaño < 200 nm) de un orden de magnitud superior al resto de los electrolitos.

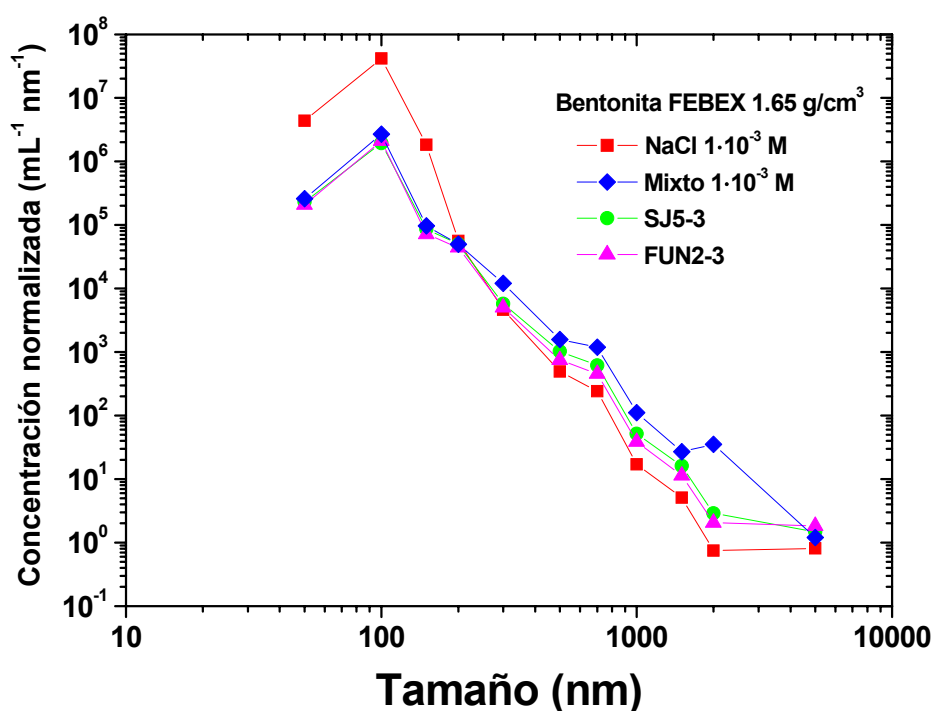


Figura 6.5. Distribución de tamaño determinada por SPC en las celdas con bentonita FEBEX (1.65 g/cm<sup>3</sup>) en contacto con los electrolitos NaCl y Mixto ( $I = 10^{-3}$  M) y las aguas naturales FUN2-3 y SJ5-3.

A su vez, la concentración de partículas de mayor tamaño es ligeramente inferior. Los resultados confirman que los fenómenos de agregación, que dan lugar a partículas de mayor tamaño, son más probables en las aguas en las que está presente el calcio, aunque su salinidad sea baja.

La distribución de tamaño de partícula en las aguas FUN2-3, SJ5-3 es prácticamente idéntica y muy similar a la del electrolito Mixto, que se diferencia de las otras dos por tener la mayor cantidad de partículas de más tamaño. Estos resultados confirman los resultados de tamaño obtenidos con el PCS.

El estudio detallado de la distribución de tamaño, es relevante porque los coloides, dependiendo del electrolito, pueden tener un distinto comportamiento en su transporte en fracturas, ya que procesos como el transporte y la filtración se pueden ver afectados por el tamaño de las partículas.

### 6.2.6. Estudio de microscopía.

Para comprobar la naturaleza de las partículas existente en solución se han llevado a cabo análisis de SEM/EDX en las celdas G1 y G13 - G17. Se ha tomado una alícuota de la suspensión, al final del ensayo y se ha filtrado; el análisis se ha llevado a cabo en el material sólido depositado en el filtro.

Como ejemplo, en las Figura 6.6 y 6.7, se observan las imágenes SEM y los espectros EDX del material sólido recogido en los ensayos G15 y G16. Estos corresponden a las celdas de generación con bentonita FEBEX y las aguas naturales FUN2-3 y SJ-5, respectivamente. Se incluye la imagen obtenida por SEM de la bentonita FEBEX en polvo (Figura 6.6b) para su comparación con el material filtrado en los ensayos G15 y G16.

Las imágenes SEM, en ambas aguas de contacto, muestran que existe una capa continua de material depositado en el filtro, con lo que es difícil analizar el tamaño de los coloides que había en solución, aunque los agregados parecen estar formados por partículas de unos 500 nm.

La Tabla 6.3 muestra la composición obtenida por EDX del material filtrado en las dos celdas (FUN2-3 y SJ5-3, Figura 6.6b y 6.7b respectivamente) y la composición de la bentonita FEBEX, obtenida con el mismo método, para su comparación. Se observa que las composiciones son muy similares, y no se observan otros tipos de coloides que no sean de arcilla.

Las imágenes SEM y los análisis EDX fueron similares en todas las muestras analizadas. También fueron comparadas con las imágenes obtenidas anteriormente para coloides de bentonita producidos en laboratorio y donde se había mostrado que las partículas coloidales están formadas mayoritariamente por arcilla esmectítica.



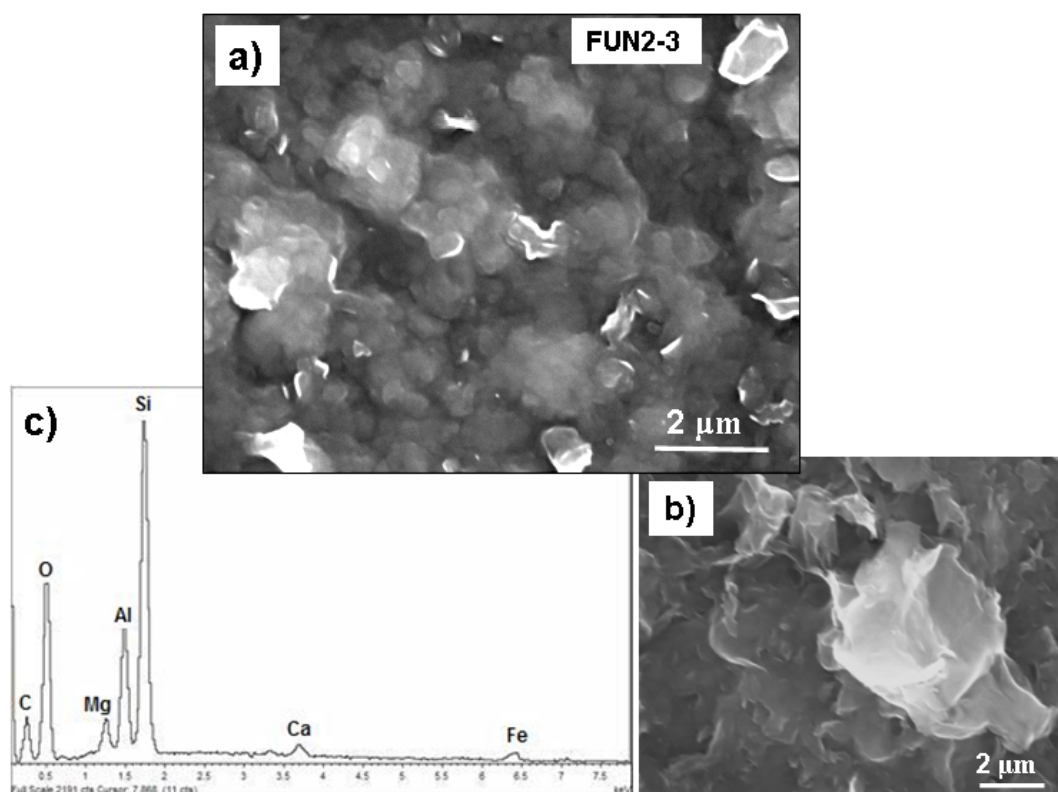


Figura 6.6. Imagen obtenida por SEM: a) Coloides generados por la arcilla FEBEX en contacto con agua FUN2-3; b) Bentonita FEBEX en polvo; c) Análisis EDX de la zona de la imagen en a).

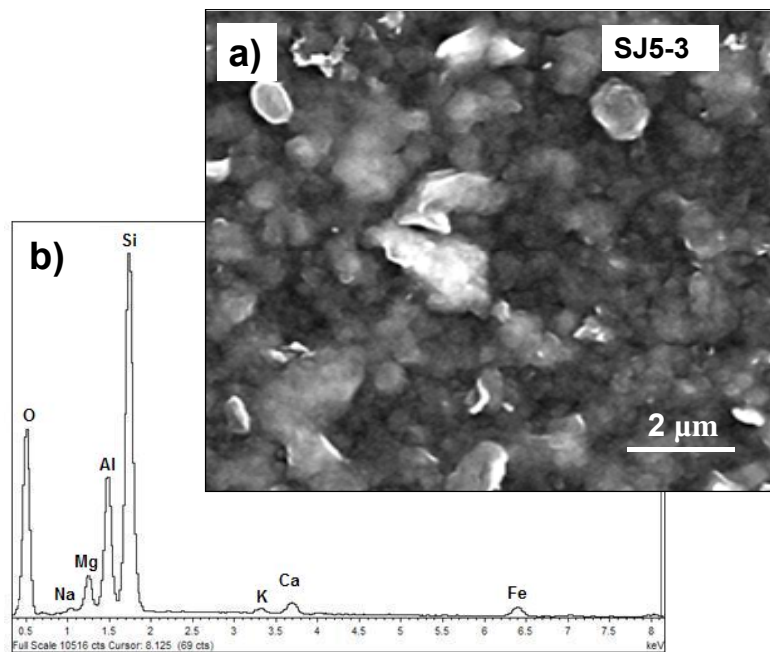


Figura 6.7. a) Imagen obtenida por SEM; b) Análisis EDX de los coloides generados en la bentonita FEBEX en contacto con agua SJ5-3.

**Tabla 6.3. Análisis EDX del material generado de las celdas G15 y G16 con bentonita FEBEX en agua FUN 2-3 y SJ5. Se comparan los datos con los de una bentonita FEBEX en polvo.**

Composición %	Material generado en el agua FUN2-3	Material generado en el agua SJ5-3	Bentonita FEBEX en polvo
SiO <sub>2</sub>	68.64	72.86	70.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.75	17.23	17.90
MgO	5.56	4.63	5.35
FeO	4.04	2.73	4.50
CaO	1.85	2.12	1.40

### 6.3. Generación de coloides en un sistema dinámico.

En los experimentos de generación en condiciones dinámicas se empleó la bentonita FEBEX compactada a una densidad de 1.65 g/cm<sup>3</sup>, y tres electrolitos de igual fuerza iónica ( $I = 1 \cdot 10^{-3}$  M): NaCl, Mixto y CaCl<sub>2</sub> (Tabla 4.7).

El ensayo se llevó a cabo principalmente a un caudal de 20 mL/día ( $3.7 \cdot 10^{-7}$  m/s). Con este caudal se recolectaron 62 muestras eluídas (M1 - M62), para un total de volumen eluído de aproximadamente 3000 mL.

Una vez analizada la generación a este caudal se incrementó el mismo aproximadamente 30 veces, obteniendo un caudal de 595 mL/día ( $1.1 \cdot 10^{-5}$  m/s). Con este caudal se recolectaron 10 muestras adicionales (M63 - M72) y se realizó un estudio tanto de la concentración generada como de la distribución de tamaño.

#### 6.3.1. Concentración de coloides generados a un flujo de 20 mL/día.

La Figura 6.8 muestra la evolución de la concentración de partículas generadas en los tres electrolitos de contacto en los ensayos dinámicos, al flujo de agua de aproximadamente 20 mL/día.

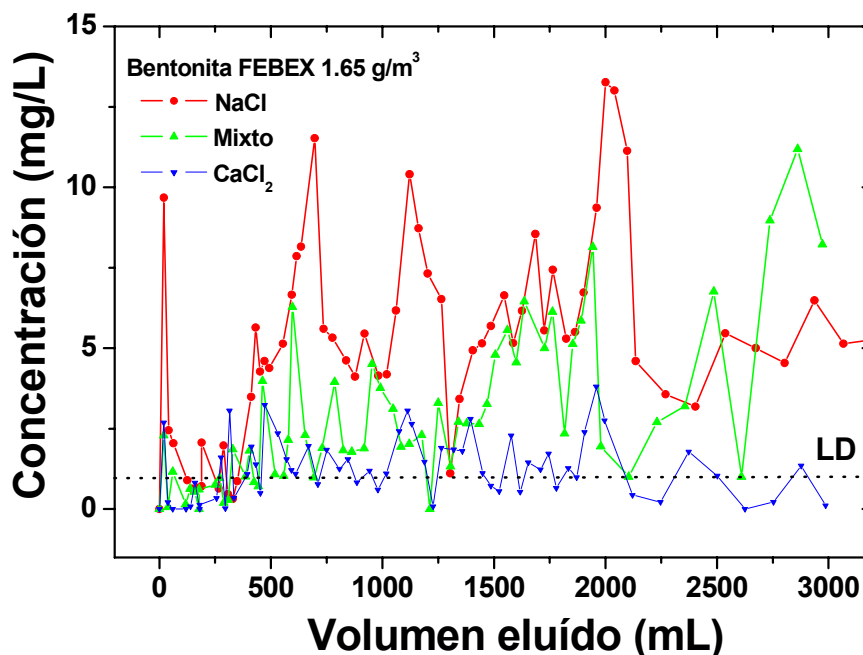


Figura 6.8. Evolución de la concentración de coloides generados en electrolitos NaCl, Mixto y  $\text{CaCl}_2$  ( $I=1\cdot 10^{-3}$  M) en los ensayos de generación dinámica a un flujo de 20 mL/día. La línea punteada indica el límite de detección (LD) de la medida por PCS.

No se espera una generación de coloides importante, hasta el momento que la bentonita no esté hidratada completamente como se observa en la región inicial (aproximadamente hasta 250 mL).

Después de este periodo de hidratación se inicia la generación de partículas: a pesar de la dispersión de los datos se observa, en media, una mayor cantidad de coloides generados en la celda con NaCl, seguida por la celda con electrolito Mixto y, finalmente, la celda que menor cantidad de coloides genera es la que está hidratada con  $\text{CaCl}_2$ .

La concentración de las partículas generadas no presentó una evolución clara (aumento y/o disminución) con el tiempo, lo que indica que la generación de coloides puede considerarse constante para un flujo de agua dado, por lo menos en los tiempos de estudio considerados.

La elevada dispersión de las medidas puede deberse a que, muy probablemente, al aplicar el flujo de agua se arrastraron partículas de mayor tamaño que pueden producir perturbaciones en las medidas de PCS.

La Tabla 6.4 muestra los resultados de las concentraciones promedio de coloides medidas por PCS.

**Tabla 6.4. Concentración de coloides medida por PCS e ICP-MS a un flujo de agua de 20mL/día, en los electrolitos NaCl, CaCl<sub>2</sub> y Mixto ( $I = 10^{-3}$  M).**

Electrolito	Concentración de coloides medidos por PCS (mg/L)	Concentración de coloides medidos por ICP-MS a través del Al (mg/L)
NaCl·10 <sup>-3</sup> M	5.25 ± 3.07	3.82 ± 1.70
Mixto·10 <sup>-3</sup> M	2.51 ± 1.94	2.36 ± 1.97
CaCl <sub>2</sub> ·10 <sup>-3</sup> M	1.30 ± 0.95	< 0.50

Se incluye también la concentración promedio a partir de la concentración de Al medida por ICP-MS, en 12 muestras diferentes, recogidas , por cada electrolito estudiado, a diferentes volúmenes eluidos.

Se observa que la concentración obtenida del elemento traza Al (Tabla 6.4) muestra otra vez una buena correlación con la medida de concentración obtenida por PCS, lo que confirma que las partículas generadas son coloides de bentonita.

Los resultados muestran que, aun en presencia de un flujo de agua, la química del electrolito sigue jugando un papel importante. A fuerza iónica constante, la Figura 6.8 muestra que se generan más coloides en ausencia de calcio, tal como se observó en los ensayos de generación en condiciones estáticas.

La Figura 6.9 muestra la masa de coloides acumulada, en función del volumen de agua eluido. Esta representación de los datos nos permite corroborar la linealidad del proceso de generación a flujo constante y nos permite evaluar la tasa de generación al flujo de agua analizado (20 mL/día). Para el electrolito NaCl se obtuvo una tasa de generación de 0.139 mg/día, para el electrolito Mixto de 0.061 mg/día y para el electrolito CaCl<sub>2</sub> se obtuvo una generación de 0.027 mg/día.

La Tabla 6.5 muestra la tasa de generación obtenida en cada electrolito y también los valores normalizados a la superficie de bentonita (19.63 cm<sup>2</sup>).

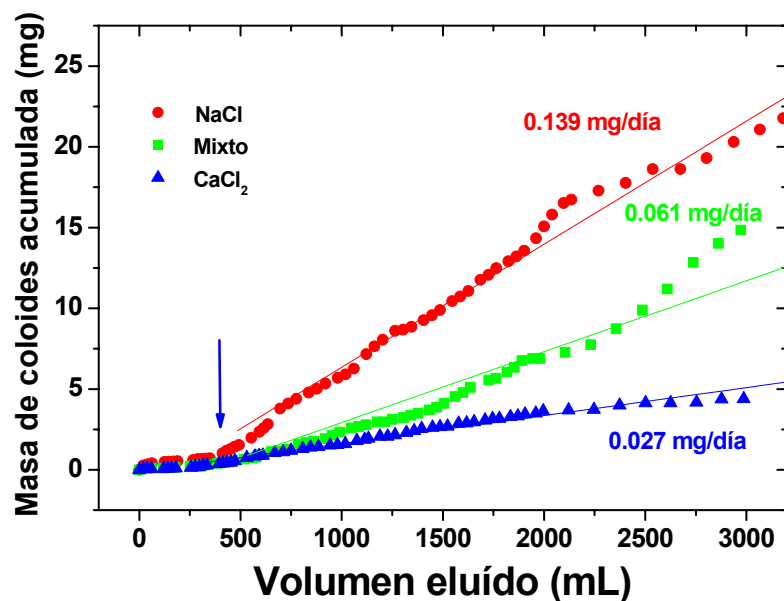


Figura 6.9. Masa de coloides acumulada en los electrolitos de contacto: NaCl, Mixto y CaCl<sub>2</sub> ( $I = 10^{-3} M$ ), a un caudal de 20 mL/día.

Tabla 6.5. Tasa de generación de coloides de bentonita FEBEX a un flujo de agua de 20 mL/h en los distintos electrolitos.

Electrolito	Tasa de generación			
	(mg/día)	mg/año	mg/(día·cm <sup>2</sup> )	mg/(año·cm <sup>2</sup> )
NaCl·10 <sup>-3</sup> M	0.139	50.74	7.08·10 <sup>-3</sup>	2.58
Mixto·10 <sup>-3</sup> M	0.061	22.27	3.11·10 <sup>-3</sup>	1.13
CaCl <sub>2</sub> ·10 <sup>-3</sup> M	0.027	9.86	1.38·10 <sup>-3</sup>	0.50

### 6.3.2. Concentración de coloides generados a un flujo de 595 mL/día.

Como se ha mencionado anteriormente, después de aproximadamente 3000 mL eluidos se incrementó el flujo de agua desde 20 mL/día hasta 595 mL/día, para intentar valorar las diferencias producidas en la generación, tanto en el aspecto relacionado con la concentración de coloides generados como con su tamaño.

Las medidas de PCS no mostraron diferencias significativas entre ambos flujos, ya que debido a la mayor dilución de los coloides en cada muestra, se perdió

resolución en la medida. Los resultados de SPC, que se detallarán más adelante, confirmaron en gran medida que este aumento de flujo no produjo cambios sustanciales en la cantidad de coloides generados.

### **6.3.3. Estudio de las distribuciones de tamaño de los coloides generados.**

Simultáneamente a las medidas de concentración por PCS se llevaron a cabo también las medidas del tamaño de partícula, para comprobar su evolución. La Figura 6.10 muestra, como ejemplo, el tamaño de los coloides generados por la bentonita hidratada con NaCl, en función del volumen eluido.

Se puede ver que el tamaño de coloides en el electrolito NaCl se mantiene casi constante durante todo el ensayo. El tamaño de partícula generado en NaCl fue  $390 \pm 60$  nm, con baja polidispersividad ( $<0.5$ ). El tamaño medio de partícula generado en el electrolito Mixto fue aproximadamente de  $560 \pm 180$  nm y en el caso del  $\text{CaCl}_2$  fue  $> 700$  nm. En estos últimos casos, la polidispersividad fue más alta ( $0.7 - 1$ ), indicando que puede haber agregación de partículas en estos electrolitos.

Hay que subrayar que las concentraciones en solución para los dos sistemas, Mixto y  $\text{CaCl}_2$ , son relativamente bajas, con lo que la precisión en las medidas de PCS para el tamaño es menor. Además, la posible presencia de partículas arrastradas de mayor tamaño influye significativamente en las medidas de PCS. Las medidas de tamaño con SPC, en muestras sucesivas en ambos flujos, adquieren por lo tanto especial importancia.

Para obtener la distribución de tamaño en función de la química del sistema y la velocidad del agua, se midieron mediante SPC, las muestras número M45, M50, M60 correspondientes a un caudal de 20 mL/día y las muestras M69 y M72 correspondientes al caudal 595 mL/día.

La Figura 6.11 muestra la distribución de concentración normalizada de las partículas generadas por la bentonita FEBEX en tres electrolitos ( $10^{-3}\text{M}$ ) (NaCl, Figura 6.11a; Mixto, Figura 6.11b; y  $\text{CaCl}_2$ , Figura 6.11c) en las muestras seleccionadas.

El tipo de distribución es parecida a la ya observada para los coloides generados en condiciones estáticas. En la figuras se observa que existe una dependencia de la concentración de partículas en solución por rango de tamaños, con un máximo entorno a los 100 nm, que va decreciendo abruptamente a medida que el tamaño aumenta.

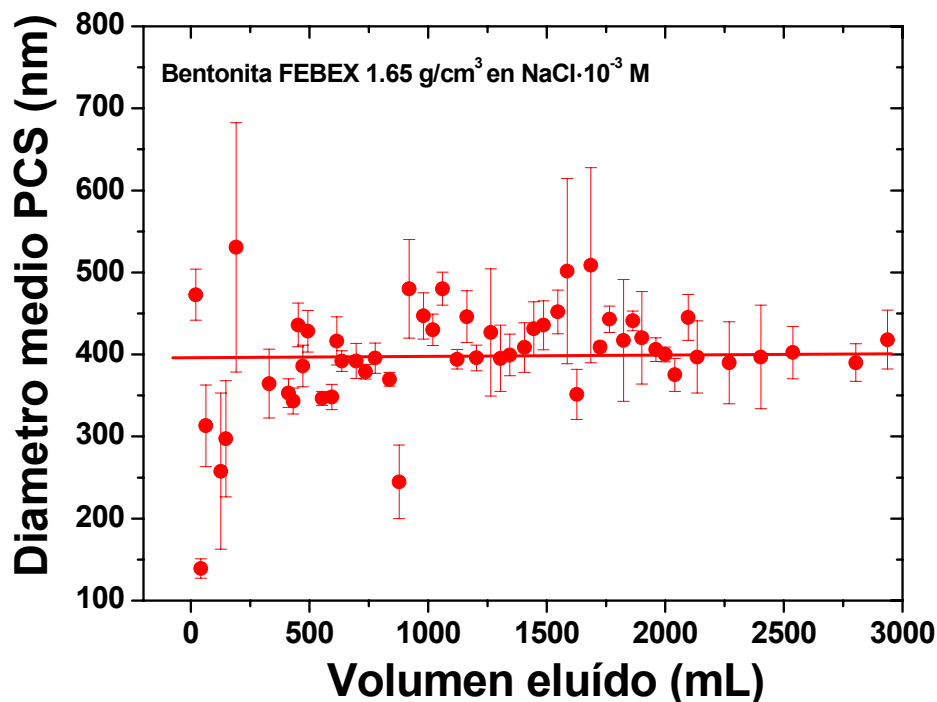


Figura 6.10. Evolución del tamaño de partícula en el ensayo de generación en condiciones dinámicas desde la bentonita FEBEX con NaCl  $10^{-3}$  M como electrolito de contacto.

No se observan diferencias muy importantes entre las distintas muestras y, en particular, no hay diferencias muy grandes en el número de partículas detectado al aumentar el flujo de agua desde 20 hasta 595 mL/día que corresponde a un aumento de casi 30 veces.

Sin embargo, a mayor flujo parece haber un ligero incremento de partículas de mayor tamaño. Para observar mejor este efecto se presentan en la Figura 6.12 los datos de la fracción porcentual (%) de partículas por tamaño, de la celda hidratada con NaCl. En esta Figura se ve claramente cómo los porcentajes son muy similares en rangos de tamaño  $< 200$  nm, mientras que al flujo mayor (M69 y M72), el porcentaje de partículas grande aumenta, aunque el efecto sea pequeño.

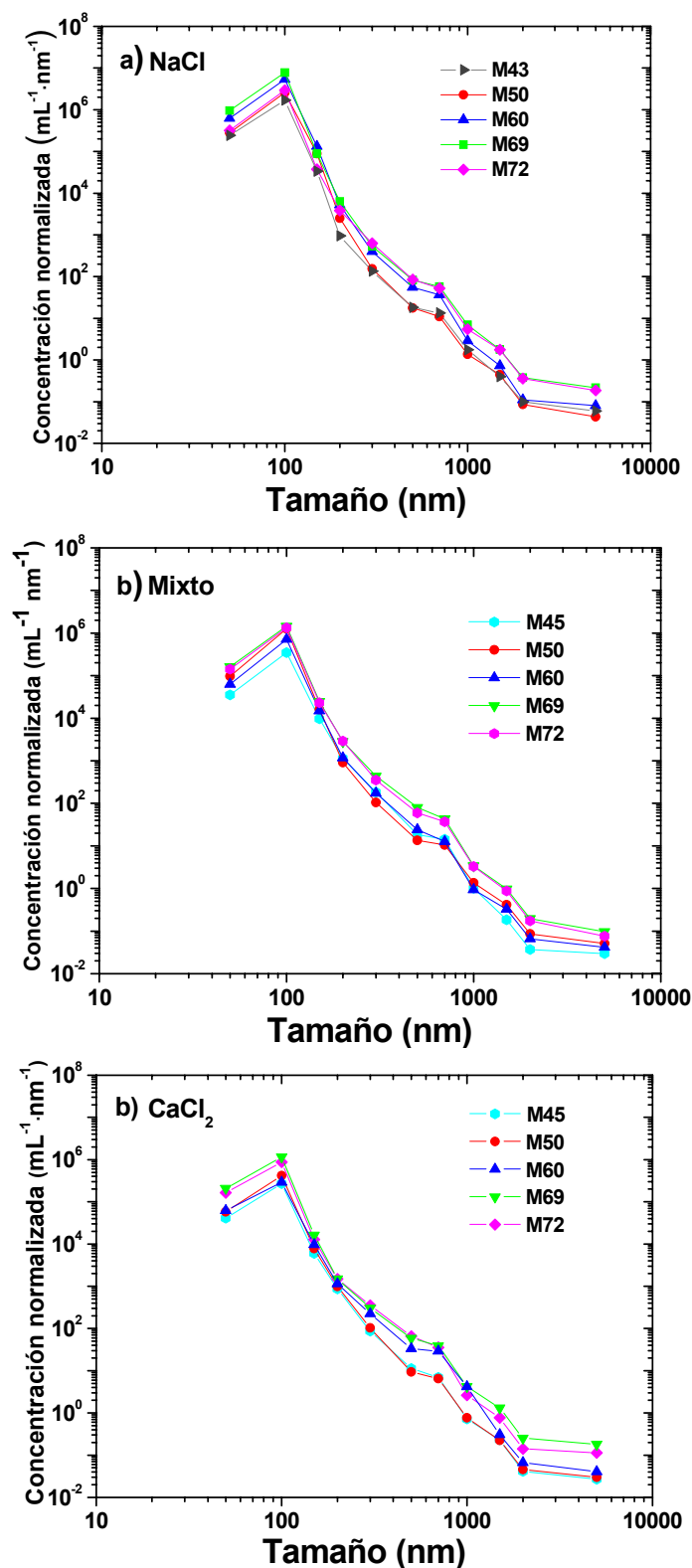


Figura 6.11. Distribución de tamaño determinada por SPC en las celdas de generación en condiciones dinámicas en contacto con a) NaCl; b) Mixto y c)  $\text{CaCl}_2$  ( $I=10^{-3}\text{M}$ ), en las muestras M45, M50, M60 (20 mL/día) y M69 y M72 (595 mL/día).



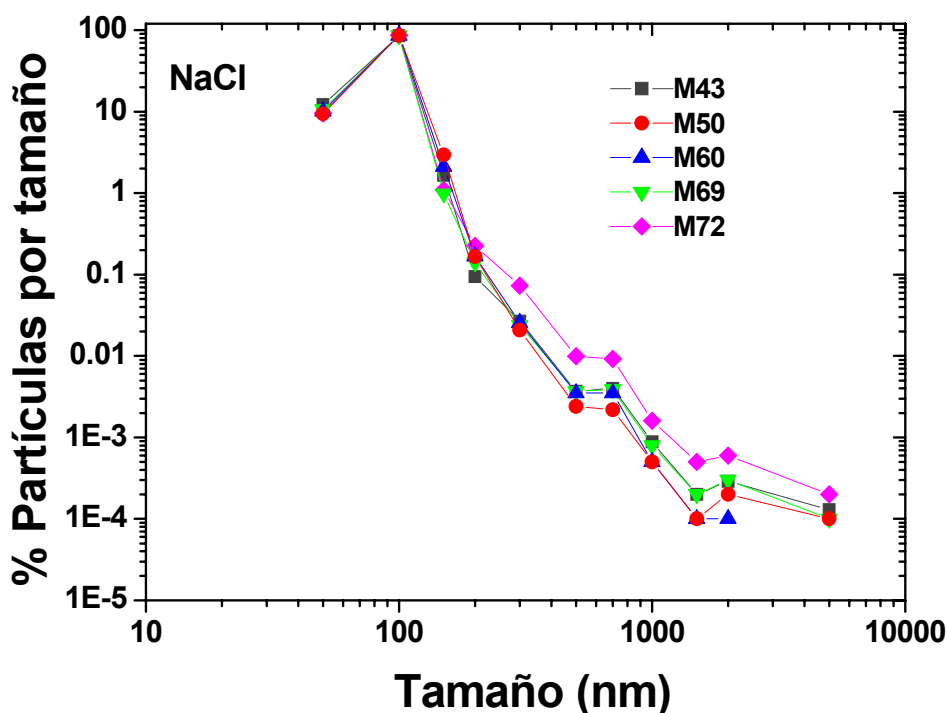


Figura 6.12. Porcentaje de partículas por tamaño determinada por SPC en distintas muestras de las celdas de generación en condiciones dinámicas en contacto con NaCl.

La Figura 6.13 muestra una comparación de los resultados de distribución de tamaño en función del electrolito de contacto a dos flujos distintos. La Figura 6.13a muestra la distribución normalizada de partículas (número de partículas·mL<sup>-1</sup>·nm<sup>-1</sup>) y la Figura 6.12b el porcentaje de partículas por tamaño. Se han considerado, como ejemplo, la muestra M50 (izquierda) a un flujo de 20 mL/h y la muestra M72 (derecha) a un flujo de 595 mL/h.

En primer lugar, en ambos casos se observa la mayor concentración de coloides para la celda hidratada en NaCl, que además presenta una mayor cantidad de partículas más pequeñas. Por otra parte, los datos expresados en fracción porcentual (%) de partículas muestran cómo, en los sistemas con presencia de calcio, hay más partículas de tamaño mayor, aunque el efecto sea pequeño.

Estos resultados están de acuerdo con lo que se había estimado por PCS y confirman que a una fuerza iónica parecida, la distribución de tamaño de los coloides de bentonita es parecida.

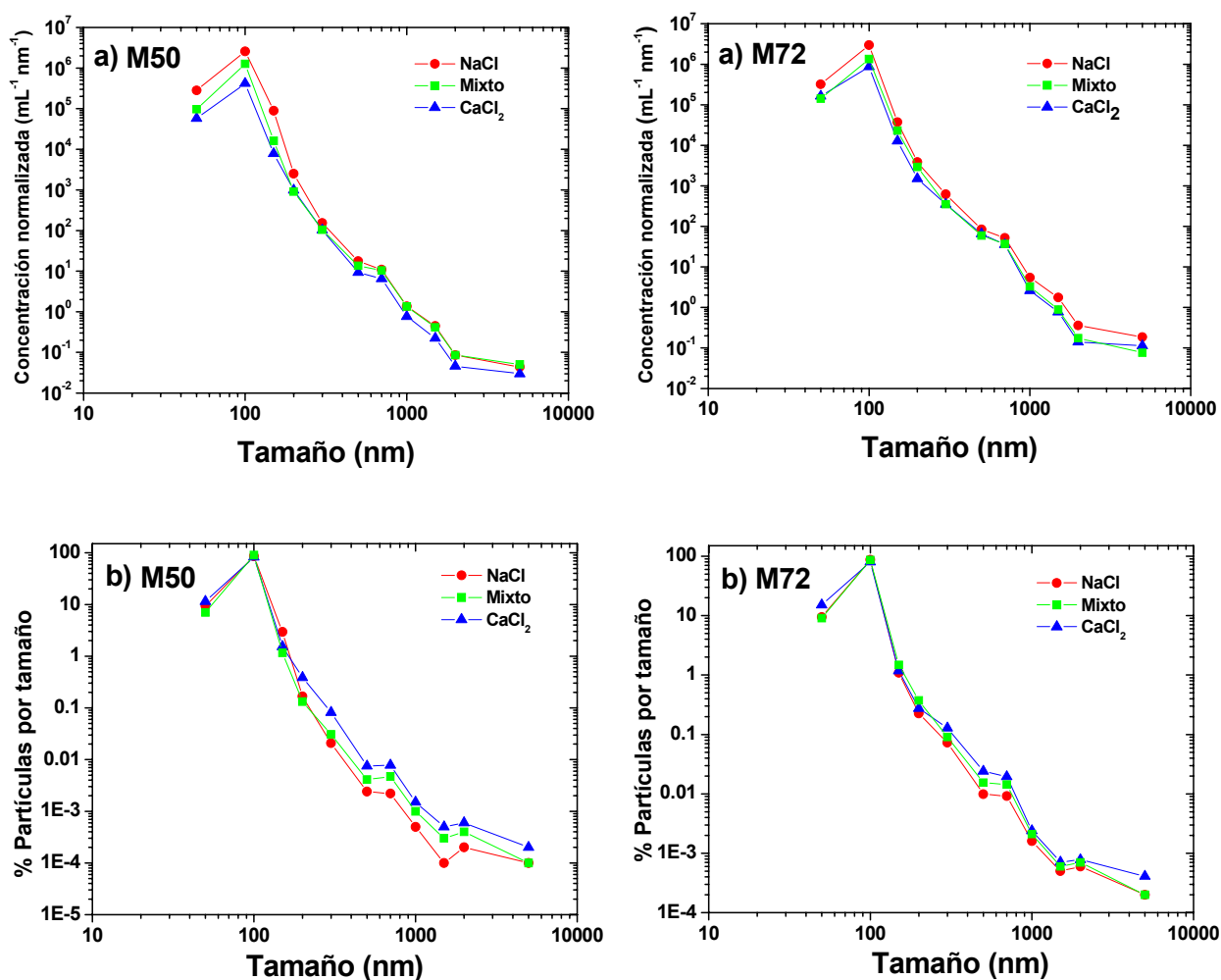
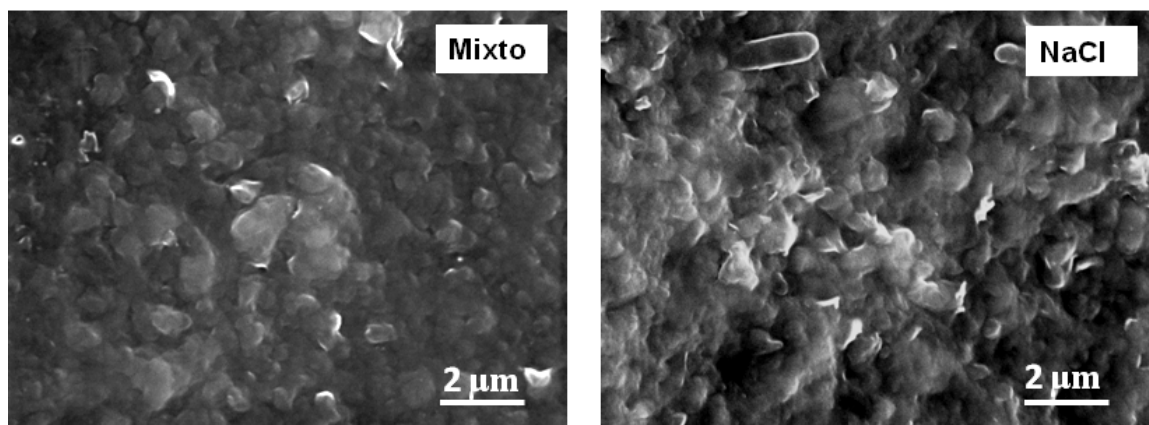


Figura 6.13. a) Distribución de tamaño y b) porcentaje de partículas por tamaño determinada por SPC en las muestras M50 y M72 de las celdas de generación en condiciones dinámicas en contacto con los tres electrolitos.

#### 6.3.4. Estudio de microscopía.

Como se hizo en el caso de las celdas en condiciones *estáticas*, para conocer la naturaleza de los coloides generados, se realizaron análisis de SEM/EDX. La Figura 6.14 muestra las imágenes SEM en la muestra sólida recogida en los filtros. Se analizaron las celdas de generación hidratadas con electrolito NaCl  $1 \cdot 10^{-3}$  M (se juntaron las muestras M59, M60 y M61, Figura 6.14 derecha) y la hidratada con el electrolito Mixto  $1 \cdot 10^{-3}$  M (M62, Figura 6.14 izquierda).



**Figura 6.14.** Imagen obtenida por SEM de los coloides generados desde la bentonita FEBEX en contacto con electrolito NaCl  $1 \cdot 10^{-3}$  M en las muestras M59+M60+M61 (derecha) y con electrolito Mixto  $1 \cdot 10^{-3}$  M en la muestra M62 (izquierda).

En ambas imágenes SEM se puede ver que los coloides filtrados formaron una capa homogénea en la membrana, con una microestructura muy parecida a la que se había ya observado en los filtros de las celdas en condiciones estáticas y en los coloides de bentonita preparados en el laboratorio.

La composición determinada mediante el análisis EDX se presenta en la Tabla 6.6. En esta tabla se introduce nuevamente la composición de la bentonita FEBEX en polvo determinada mediante análisis EDX para su comparación.

En la Tabla 6.6 se observa que las composiciones determinadas en los electrolitos NaCl y Mixto son similares a la composición de la bentonita FEBEX, lo que indica que las partículas generadas en los electrolitos se corresponden con coloides de bentonita.

En el electrolito  $\text{CaCl}_2$   $10^{-3}\text{M}$ , no se pudo obtener una imagen clara del material filtrado debido a la baja concentración de coloides generados en este electrolito.

**Tabla 6.6. Comparación de los análisis EDX realizados: a los electrolitos: NaCl·10<sup>-3</sup>M (M59+M60+M61, Mixto 10<sup>-3</sup>M (M62) y a una bentonita FEBEX. No determinado= ND.**

Composición %	Material generado en el electrolito NaCl (M59+M60+M61)	Material generado en el electrolito Mixto (M62)	FEBEX en polvo
SiO <sub>2</sub>	61.76	72.74	70.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.23	21	17.90
MgO	4.42	6.26	5.35
FeO	2.89	ND	4.50
CaO	1.60	ND	1.40

#### 6.4. Análisis de los procesos de interacción bentonita/solución.

La determinación de los elementos mayoritarios en los electrolitos finales en las celdas en condiciones *estáticas* y en muestras periódicas en las celdas en sistema *dinámico*, principalmente Ca, Na, y Cl, nos ayuda a entender las interacciones entre la arcilla y la solución de contacto. Estas interacciones pueden afectar de manera significativa a la química final de la solución de contacto y, por tanto, la generación de coloides.

En los apartados siguientes se hará un resumen de los principales resultados de los análisis químicos realizados en las celdas de generación.

##### 6.4.1. Celdas de generación en condiciones estáticas.

Una vez finalizados los experimentos de generación se analizó la composición química de la solución de las celdas G1, G5, G7, G8 y G13 - G17 (ver Tabla 6.1). La Tabla 6.7 muestra la diferencia de concentración de los elementos mayoritarios: Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> entre el electrolito final e inicial de contacto en las celdas mencionadas anteriormente. Las concentraciones iniciales de los elementos se encuentran en la Tabla 5.2.

La diferencia de concentración de iones en solución depende del tipo de arcilla y del electrolito de contacto. En teoría, en la bentonita Na-FEBEX las sales solubles se han eliminado durante el proceso de homoionización. Por otra parte, la bentonita

FEBEX sin tratar tiene minerales accesorios como la halita ( $\text{NaCl}$ ), la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) y/o la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (sección 4.2): estos minerales en contacto con una solución acuosa pueden disolverse y aumentar la salinidad de la solución inicial con el incremento de la concentración de Na, Cl, Ca, etc.,

Por ejemplo, el inventario de Cl, debido a la presencia de halita es de  $2.19 \pm 0.4$  mmol/100 g (Fernández *et al.*, 2004; Huertas *et al.*, 2000). La disolución completa de esta sal en el volumen de solución utilizado para los ensayos estáticos de generación, 200 mL (ó 500 mL), aportaría una concentración de cloro de  $18.8 \pm 4.8$  mg/L (ó  $7.0 \pm 0.9$  mg/L); asimismo la disolución de halita aportaría una concentración de sodio de  $12.1 \pm 3.1$  mg/L (ó  $4.8 \pm 0.9$  mg/L).

En la Tabla 6.7 se observa que, mientras la concentración en exceso del ion conservativo  $\text{Cl}^-$  corresponde, de forma razonable, a la esperada por la disolución total de la halita, la concentración del Na es siempre superior. De hecho, en media, la cantidad de Na en solución es casi 3 veces mayor que la esperada, por la disolución.

Por otra parte, en la mayoría de los ensayos, se observa una disminución del calcio en las soluciones a pesar de la esperada disolución de sales como el yeso o la calcita.

**Tabla 6.7. Diferencia entre concentraciones finales e iniciales de los elementos mayoritarios  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en los sistemas donde se generó mayor concentración de coloides en aguas provenientes del GTS.**

Ensayo	Bentonita	Electrolito	V (mL)	Duración (Días)	$\Delta$ Concentración de elemento (final - inicial) (mg/L) ( $\Delta \pm 2$ )		
					$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$
G5	Na-FEBEX	GW	200	334	0.20	27.80	-5.25
G7	Na-FEBEX	$\text{NaCl} \cdot 10^{-3} \text{ M}$	200	334	2.00	21.50	0.58
G8	Na-FEBEX	$\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	200	334	2.00	35.80	-4.50
G1	FEBEX	GW	200	354	12.06	46.80	-7.48
G13	FEBEX	$\text{NaCl} \cdot 10^{-3} \text{ M}$	200	179	19.00	39.00	1.00
G14	FEBEX	Mixto $\cdot 10^{-3} \text{ M}$	200	179	17.00	42.70	-5.90
G15	FEBEX	FUN2-3	200	179	13.11	37.00	-6.20
G16	FEBEX	SJ5-3	200	179	13.72	38.80	-6.40
G17	FEBEX	$\text{NaCl} \cdot 10^{-3} \text{ M}$	500	179	7.00	12.00	0.35

El exceso de Na y el defecto de Ca y otros iones bivalentes, son claros indicadores de que los procesos de intercambio iónico regulan la composición final de la solución.

#### **6.4.2. Celdas de generación en condiciones dinámicas.**

En las celdas de generación en condiciones dinámicas, la composición química de las muestras se midió de forma periódica (no tan frecuente como las medidas de PCS) para observar la evolución de la concentración de los elementos (mayoritarios y traza) en los electrolitos de contacto.

La evolución de la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en los diferentes electrolitos de contacto se muestra en la Figura 6.15.

En la evolución de la concentración del ión  $\text{Cl}^-$  en solución (Figura 6.15a), se observa un pico de concentración debido a la disolución de halita. Una vez eluidos aproximadamente 750 mL de los electrolitos, la concentración recuperó su valor inicial y se mantuvo durante todo el resto del ensayo, indicando que el  $\text{Cl}^-$  se comporta de manera conservativa.

En las Figura 6.15b y 6.15c se observa la evolución de la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en las fracciones eluidas.

Las concentraciones de los elementos mayoritarios en solución son prácticamente constantes después de aproximadamente un litro de solución eluida, con lo que la generación se está produciendo en condiciones químicas estables.

También para estos iones se observa un pico debido a la disolución de las sales solubles presentes en la bentonita. Se observa que cuando hay calcio en los electrolitos su concentración inicial no se recupera. Por ejemplo, en la muestra hidratada con  $\text{CaCl}_2$ , la cantidad inicial de  $\text{Ca}^{2+}$  es de aproximadamente 11 mg/L, pero al equilibrio en las fracciones eluidas sólo se recuperan aproximadamente 7 mg/L.

Esto quiere decir que la arcilla adsorbe el calcio. El principal mecanismo de adsorción para el calcio es el intercambio iónico. De hecho se observa en la Figura 6.15c que, a su vez, la concentración de  $\text{Na}^+$  eluida es siempre mayor que la inyectada. Estos resultados confirman una vez más la importancia del intercambio iónico la generación de coloides y la química del sistema.

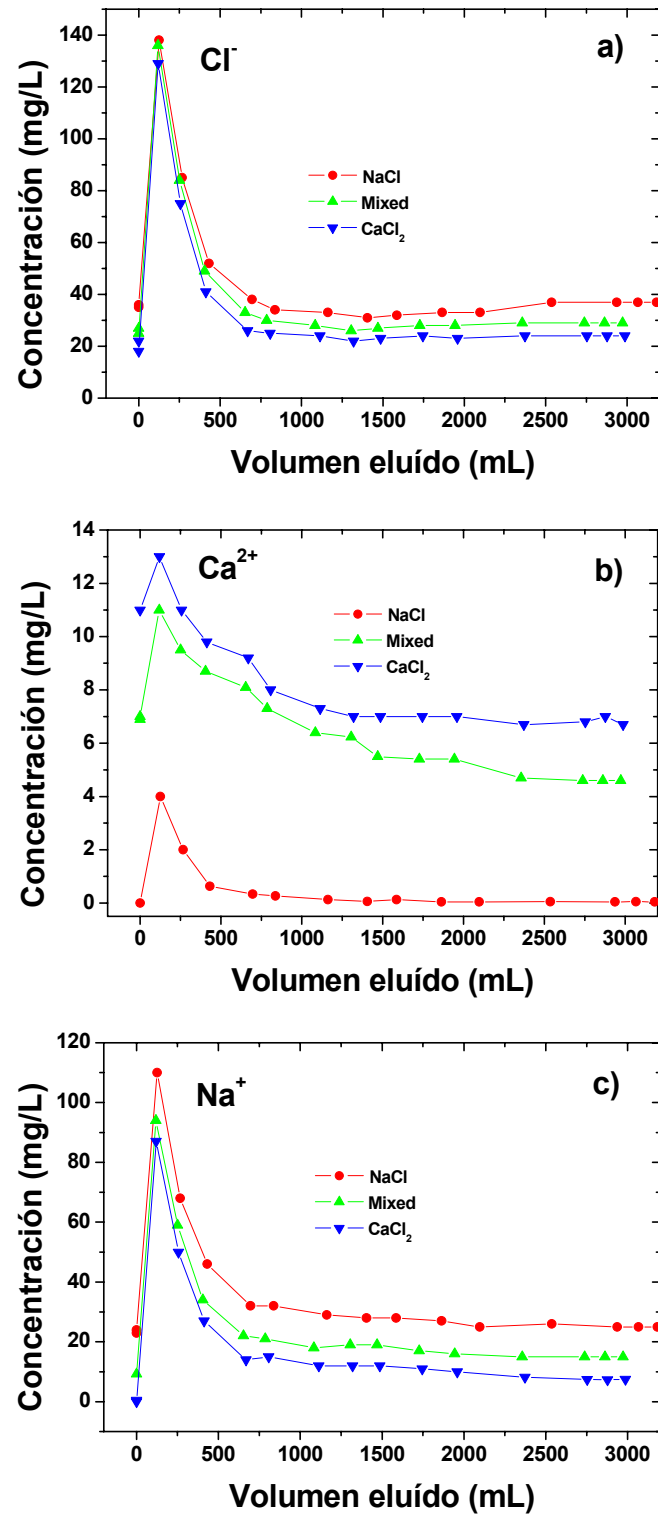


Figura 6.15. Evolución de la concentración de iones a)  $\text{Cl}^-$ ; b)  $\text{Ca}^{2+}$  y c)  $\text{Na}^+$  en los electrolitos NaCl, Mixto y  $\text{CaCl}_2$  ( $I=1 \cdot 10^{-3}$  M) en contacto con la bentonita FEBEX, en condiciones *dinámicas*.

## 6.5. Discusión.

La generación de coloides desde la bentonita compactada ha sido estudiada en condiciones realistas para un AGP: el análisis de los parámetros importantes en la generación y su cuantificación permiten valorar la importancia de este fenómeno en el transporte de radionucleidos en distintas condiciones físico-químicas.

En los estudios se ha observado que la formación de coloides depende de la densidad de compactación de la bentonita, del ión de cambio principal de la bentonita, de la química del electrolito y de la superficie de la bentonita expuesta a la hidratación.

La formación de coloides está ligada a la hidratación y al consecuente hinchamiento de la bentonita compactada. La superficie de la arcilla hidratada forma un gel que puede transformarse en sol, dependiendo de las condiciones químicas del medio. Las partículas formadas podrán transferirse a la solución si existen caminos en los que puedan migrar, con lo que lógicamente los poros a través de los que la bentonita se hidrata deben tener un tamaño superior al tamaño de las partículas.

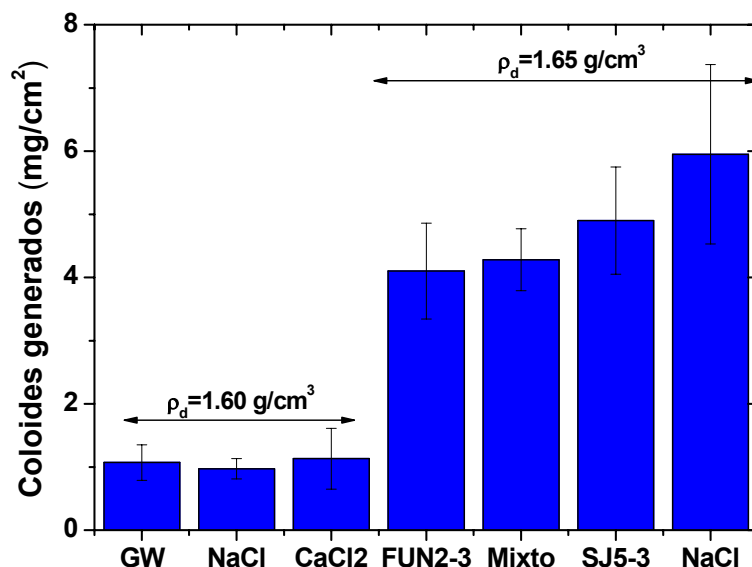
Con respecto a la densidad de compactación de la bentonita, los análisis mostraron que es un parámetro fundamental. La Figura 6.16 muestra los resultados de generación de coloides obtenidos desde la bentonita FEBEX a densidades de 1.60 y 1.65 g/cm<sup>3</sup>, en diferentes aguas.

Se observa claramente cómo, desde una bentonita FEBEX de mayor compactación (1.65 g/cm<sup>3</sup>) se generan casi cinco veces más cantidad de coloides que en la bentonita de menor densidad (1.60 g/cm<sup>3</sup>), independientemente de la química del electrolito. Esto está de acuerdo con el hecho de que la generación de coloides tiene una relación de tipo exponencial con la densidad de compactación (Alonso *et al.*, 2007).

Estudios realizados por Huertas *et al.* (2000) mostraron que la presión de hinchamiento de la bentonita FEBEX, también presenta una dependencia exponencial con la densidad seca de la bentonita, lo que indica que los procesos de hinchamiento e hidratación son primordiales para la generación de coloides de bentonita.

Probablemente, la presión de hinchamiento determina el espesor de la capa de gel formado en la bentonita que puede atravesar el filtro (extrusión) y generar partículas coloidales.





**Figura 6.16. Coloides de bentonita generados desde la bentonita FEBEX a densidades de compactación de 1.60 y 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  en contacto con diferentes electrolitos.**

El tamaño de los coloides generados depende exclusivamente de la química de la arcilla y del electrolito, y no del tamaño del filtro. Seher *et al.* (2008) analizaron la generación de coloides, en colaboración con nuestro grupo de CIEMAT, con un sistema experimental parecido al de este trabajo. En particular, analizaron el efecto del tamaño de los filtros porosos. En los ensayos presentados en esta memoria el tamaño de poro fue siempre de 100  $\mu\text{m}$  (bastante superior al tamaño medio de las partículas) mientras que ellos variaron el tamaño del filtro desde las 2  $\mu\text{m}$  hasta las 100  $\mu\text{m}$ . En todos los casos, no observaron ni una disminución de la cantidad de coloides generada, ni una variación en el tamaño medio de las partículas.

Es importante matizar, que si los poros de los filtros usados fuesen de tamaño inferior al tamaño de partícula, se produciría la hidratación de la arcilla pero no veríamos coloides en la solución.

Por lo tanto, la existencia y el tamaño de las vías de extrusión tienen especial importancia en la cantidad de coloides generados. Si consideramos la bentonita emplazada en un medio cristalino, los únicos caminos realmente importantes serían las fracturas y/o micro-fracturas cercanas a la superficie de la bentonita, ya que la porosidad de la matriz de la roca en contacto con esta superficie, aunque puede aportar agua que hidratara e hinchara la bentonita, no sería suficiente para permitir el transporte de coloides.

Cuando existen caminos suficientemente amplios para que los coloides se muevan a la solución, se ha observado una relación clara entre la superficie de la bentonita disponible hidratación/extrusión y la generación de coloides. Esta observación permite normalizar la masa de los coloides generados a la superficie de bentonita disponible a la generación, dato que va a ser relevante para cuantificar de forma realista el termino fuente de coloides generados. Los datos que se proporcionan en esta memoria representan un enorme avance, con respecto a los estudios realizados hasta ahora. Para valorar la generación en un caso real se podrían hacer estimaciones muy conservativas considerando toda la superficie de la arcilla presente en el repositorio.

Después de analizar los procesos físicos que afectan a la generación de coloides, hemos visto como también los procesos químicos interfieren de forma importante en su formación.

Los iones de cambio en la arcilla afectan a la generación de coloides. La presencia de Na o Ca en el complejo de cambio de minerales arcillosos es un importante parámetro que determina la capacidad de dispersión de los suelos (Sparks, 2003). La bentonita que contiene  $\text{Na}^+$  como catión principal de cambio podría delaminarse completamente en solución (Lagaly y Ziesmer, 2003; Kaufhold y Dohrman, 2008) e incrementar significativamente la dispersión de la arcilla en el medio. Por el contrario, en presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  se forman partículas más densas de motmorillonita cálcica que no permite la delaminación aun en soluciones diluidas (Lagaly, 1989) y por lo tanto inhibiría la generación de coloides de bentonita.

En nuestros estudios se observó claramente que la bentonita cálcica Ca-FEBEX (~100 % Ca en el complejo de cambio), producía coloides en cantidad muy cercana o menor al límite de detección de nuestras técnicas (PCS y ICP-MS), con lo que, para arcillas de este tipo, el problema de la generación de coloides no se plantearía.

Sin embargo, se ha observado que la bentonita FEBEX sin tratar, que tiene un porcentaje mayoritario de iones bivalentes en su complejo de cambio pero también un 25 % de  $\text{Na}^+$ , si produce coloides.

La química del electrolito fue otro parámetro estudiado y los resultados mostraron que, efectivamente, condiciona la generación de coloides. Inicialmente, se estudió el efecto de la fuerza iónica de la solución: se observó que a menor fuerza iónica, se favorece la generación de partículas coloidales desde la bentonita compactada. Diferentes estudios (Abend y Lagaly 2000; Benna *et al.*, 1999; Luckham y

Rosy, 1999) demuestran que la formación del gel en una bentonita depende del pH y de la fuerza iónica. A baja fuerza iónica prevalecen en la estructura de la bentonita fuerzas electrostáticas repulsivas (Lagaly, 2006) y esto favorece la separación de las láminas de la bentonita y por lo tanto la formación del gel desde donde pueden generarse los coloides. En cambio, cuando aumenta la concentración salina, hay mayores fuerzas atractivas en la estructura de la bentonita, debido a que prevalecen los agregados de tipo “cara a cara” (FF), que forman una estructura que dificulta la formación del gel y se refleja en una menor generación de coloides (Keren, 1988).

Adicionalmente, a bajas fuerzas iónicas ( $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) y pH neutros-alcalinos los coloides son estables en solución (Missana *et al.*, 2003).

También, se estudió el efecto de la concentración de iones bivalentes en el electrolito, en particular del calcio, manteniendo la fuerza iónica de las soluciones relativamente baja ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) para asegurar la estabilidad de las partículas. Este estudio se ha realizado tanto en condiciones estáticas como dinámicas. A esta fuerza iónica, en condiciones estáticas, la concentración de calcio en solución provocó una disminución en la cantidad de coloides generados.

Este efecto se observó mejor en los sistemas con mayor generación de coloides. En La Figura 6.17 se muestra la masa de coloides generada desde la bentonita FEBEX y Na-FEBEX, normalizada a la superficie expuesta de la bentonita, en función de la concentración de calcio en solución.

En esta figura se observa, en primer lugar, que la máxima concentración de coloides generados en nuestros ensayos estáticos, a la fuerza iónica de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  no supera los  $7 \text{ mg/cm}^2$  y que, a medida que aumenta la concentración de calcio, la generación de coloides disminuye ( $2 \text{ mg/cm}^2$  en  $\text{CaCl}_2$ ).

No obstante, con las concentraciones de calcio estudiadas, especialmente en el caso Grimsel, el efecto sobre la generación de coloides no es muy significativo, probablemente debido al intercambio iónico entre el calcio en solución y el sodio de la bentonita, ya que el calcio prácticamente desaparece de la solución.

De hecho, al final, todas las aguas presentan una composición química similar, con aproximadamente  $1 \text{ mg/L}$  de Ca.

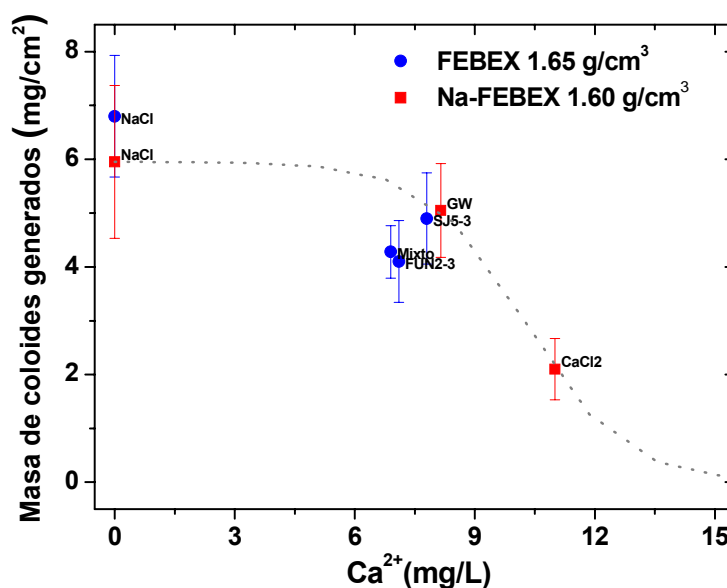


Figura 6.17. Masa de coloides generados en las bentonitas FEBEX y Na-FEBEX en función de la concentración de calcio en solución ( $1\text{--}10^{-3}$  M). La línea de puntos indica la posible tendencia.

En condiciones estáticas, donde no se cambia la solución de contacto, la relación sólido/líquido podría tener efectos importantes sobre la fuerza iónica del medio. En una bentonita no tratada, como hemos visto, existen sales solubles que se disuelven y pueden aumentar la fuerza iónica de la solución. Si la relación sólido/líquido fuese muy elevada, este efecto podría ser más evidente y podría inhibir la generación de los coloides; sin embargo, a medida de que disminuye la relación sólido/líquido, los efectos debidos a la disolución de las sales serán cada vez menos relevantes y más dominante sería el intercambio iónico, tal como sucedió en las condiciones evaluadas en este estudio (Figura 6.3).

El efecto del calcio en las condiciones dinámicas, donde hay un continuo aporte del ión, es más evidente, ya que las tasas de generación fueron decreciendo al aumentar la concentración de calcio. Cabe destacar que la continua adsorción de calcio podría cambiar de forma significativa la generación de coloides en el AGP, sobre todo cuando se considera un comportamiento a largo plazo, como el de un almacenamiento de residuos. Hemos visto, de hecho, como las arcillas cálcicas no forman coloides.

En presencia de calcio, siempre se formaron coloides de tamaño ligeramente mayor. De acuerdo con la regla de Shultz-Hardy las propiedades coagulantes de los iones divalentes, como el  $\text{Ca}^{2+}$ , son más efectivas que las de iones monovalentes

(Na<sup>+</sup>), (Lagaly, 2006). Este efecto además compromete la estabilidad y movilidad de las partículas generadas.

El efecto del flujo de agua también fue analizado en los ensayos en sistema dinámico. Como hemos comentado anteriormente, la cantidad de coloides generada manteniendo el flujo constante se mantuvo constante (dentro del error experimental) y las mayores diferencias en concentración eran debidas a distintos electrolitos de contacto. Los análisis de distribución de tamaño, mediante SPC, permitieron observar que los coloides de bentonita generados tienen, en general, una distribución de tamaño con la mayor cantidad de coloides en el rango entre 50 y 200 nm.

Tal como se ha comentado, en los ensayos dinámicos, el flujo de agua impone una fuerza de cizalla sobre la superficie de la bentonita. El esfuerzo de cizalla,  $\tau_f$  (N/m<sup>2</sup>), se relaciona con la velocidad del flujo mediante la ecuación de Stoke (Pusch, 1983):

$$\tau_f = 6\pi\eta D_T v \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde  $\eta$  (kg/m·s) es la viscosidad del agua,  $D_T$  es el diámetro de la partícula (m) y  $v$  (m/s) es la velocidad del fluido.

Se observa que el esfuerzo de cizalla es proporcional a la velocidad del agua y al tamaño de partícula. También se deduce que a condiciones de velocidad constantes, se favorecería la erosión de partículas de mayor tamaño. Sin embargo, las distribuciones de tamaño de los coloides de bentonita generados en condiciones dinámicas son muy parecidas a las observadas para los coloides generados en el sistema estático.

Un aumento de la velocidad del agua, también debería aumentar el efecto de cizalla. Sin embargo, a las velocidades utilizadas en este estudio ( $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  m/s), sólo se pudo apreciar un pequeño efecto debido al aumento del flujo de agua, tanto con respecto a la concentración de coloides generados como a su tamaño (Figura 6.11).

Los análisis mostraron que, en presencia de iones bivalentes (Ca) en solución y a flujos más altos, se incrementó ligeramente el tamaño de partícula generada desde la bentonita, pero el efecto fue pequeño.

Aunque Baik *et al.* (2007) estimaron que velocidades de  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$  m/s son suficientes para promover la erosión desde la bentonita compactada y producir partículas entre 500 y 1400 nm, Kurosawa *et al.* (1999) sugirieron que para observar fenómenos de erosión debido al flujo de agua se necesitaban velocidades en el rango de  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  m/s, velocidades relativamente altas para un AGP. Sin lugar a duda, en

los resultados presentados en este trabajo, el efecto del flujo parece ser secundario con respecto al efecto de la química del sistema.

Todo el conjunto de datos experimentales obtenidos en este estudio a escala de laboratorio, nos permite valorar el término fuente de generación de coloides de bentonita en un caso real. Es interesante observar que, por primera vez, se pueden aportar datos cuantitativos que son útiles tanto para entender el ensayo *in-situ* en el túnel FEBEX como para la evaluación del comportamiento a largo plazo del AGP.

Considerando que, la transmisividad de la roca granítica más cercana a la barrera de bentonita tiene valores entre 1 y  $4 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (Buil *et al.*, 2010), se puede considerar la difusión como el principal proceso de transporte, y por lo tanto valorar la generación a partir de los datos en condiciones estáticas.

A pesar de que las condiciones químicas de las aguas de Grimsel sean muy favorables para la estabilidad de los coloides de bentonita, en los ensayos en condiciones estáticas, no se ha observado una generación de coloides superior a 5 mg/cm<sup>2</sup> (Figura 6.17). Tomando en cuenta que las dimensiones de la bentonita en el experimento FEBEX son 2.28 m de diámetro y 17.4 m de largo, la superficie de la bentonita FEBEX es 124.57 m<sup>2</sup>. En la aproximación más conservativa (irrealista) que considera que toda la superficie está en contacto con fracturas o poros por donde podrían extrudir los coloides, tendríamos una cantidad de coloides en el equilibrio máximo de aproximadamente 6230 g. Aunque consideráramos este valor conservativo, la erosión de 6 kg de bentonita frente a las 22.5 toneladas, no representaría ningún problema para la funcionalidad a largo plazo de la barrera.

Ahora bien, si se considerara la presencia de una fractura más conductiva, el principal proceso de transporte de los coloides generados sería entonces la advección. Tomando en cuenta las tasas de generación de coloides obtenida en los ensayos en un sistema dinámico (velocidad del agua de  $10^{-7}$  m/s), para un electrolito mixto, representativo de un agua natural, tendríamos la formación de 1.13 mg/año·cm<sup>2</sup> (Tabla 6.5). Haciendo las mismas consideraciones anteriores (irrealistas) considerando toda la superficie de la bentonita como superficie máxima disponible para la extrusión, se podrían llegar a erosionar hasta un máximo de 1400 g de arcilla /año.

Obviamente, en un caso real la superficie disponible para la extrusión y el transporte de los coloides es mucho menor, ya que las (pocas) fracturas realmente presentes en la superficie de la bentonita pueden tener una apertura máxima de decenas de mm. La mayoría de los poros del granito en contacto con la barrera de bentonita no tiene un tamaño suficiente para permitir la difusión de los coloides.

## 6.6. Resumen y Conclusiones del Capítulo.

Los estudios de generación de coloides desde una bentonita FEBEX compactada se llevaron a cabo diseñando dos sistemas experimentales que permitieron analizar la generación de coloides en condiciones estáticas y dinámicas. En el escenario de un repositorio de residuos radiactivos diríamos que el primer caso representaría un sistema donde el principal proceso de transporte de los coloides generados sería la difusión mientras que en el segundo sería la advección en una fractura conductiva.

En el caso estático, se ha observado que, en condiciones muy favorables para la estabilidad de los coloides (fuerza iónica del agua de  $I=1\cdot 10^{-3}$  M) y la densidad de compactación de  $1.65\text{ g/cm}^3$ , la máxima concentración de partículas generadas ha sido de  $7\text{ mg/cm}^2$ , en ausencia de calcio en el agua.

En general, y esto es muy importante en el caso de aguas naturales, se ha observado como el calcio, también en pequeña concentración, tiende a inhibir la generación. En todas las aguas de Grimsel utilizadas se ha medido una generación de aproximadamente  $5\text{ mg/cm}^2$ .

Los procesos de intercambio iónico se han detectado en todos los ensayos y tienen que ser tomados en cuenta junto con las cantidades de sales solubles presentes en la arcilla y, eventualmente, la relación sólido líquido para la predicción de la composición química del agua en contacto con la arcilla.

Los procesos de intercambio pueden llegar a cambiar completamente el comportamiento de generación de la bentonita, sobre todo considerando las escalas de tiempo relevantes para un repositorio. Por ejemplo, se ha visto como una bentonita cálcica casi no produce coloides: un continuo aporte de calcio en la superficie de la arcilla podría saturar la misma en calcio y bloquear la formación de coloides.

De los estudios de generación realizados en condiciones dinámicas es importante destacar que, bajo las condiciones de flujo de agua utilizadas ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  m/s) no se observó un importante efecto del flujo en la cantidad y tamaño de los coloides generados. Sin embargo, se ha observado también en las condiciones dinámicas un efecto de la química del electrolito en la generación.

El análisis de los tamaños de partícula, en especial los estudios de distribución de tamaño mediante SPC mostraron que las partículas generadas, tanto en el sistema estático como en el dinámico tienen características similares, con mayor cantidad de partículas entre 50 y 200 nm.

Por primera vez se han podido aportar datos experimentales obtenidos, en condiciones realistas, sobre el término fuente de coloides de bentonita en un almacenamiento de residuos radiactivos.

Estimaciones conservativas sobre la erosión de la superficie de la bentonita, permiten afirmar que su integridad a largo plazo no se vería comprometida por la eventual formación de coloides.

## 6.7. Bibliografía.

- Abend, S., Lagaly, G., 2000. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*. 16, 201-227.
- Alonso, U., Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Experimental approach to study the colloid generation from the bentonite barrier to quantify the source term and to assess its relevance on the radionuclide migration. In: D.S. Dunn, C. Poissot and B. Begg (Editors), *Material Research Society*, Boston, pp. 605-610.
- Baik, M. H., Cho, W. J., Hahn, P. S., 2007. Erosion of bentonite particles at the interface of a compacted bentonite and a fractured granite. *Engineering Geology*. 91, 229-239.
- Benna, M., Kbir-Ariguib, N., Magnin, A., Bergaya, F., 1999. Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2, 442-455.
- Bessho, K., Degueudre, C., 2009. Generation and sedimentation of colloidal bentonite particles in water. *Applied Clay Science*. 43, 253-259.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garralón, A., Turrero, M.J., Escribano, A., Sánchez, L., Durán, J.M., 2010. Modelling of bentonite-granite solutes transfer from an *in-situ* full-scale experiment to simulate a deep geological repository (Grimsel Test Site, Switzerland). *Applied Geochemistry*. Doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.09.003. In press.
- Degueudre, C., Aeberhard, P., Kunze, P., Bessho, K., 2009. Colloid generation/elimination dynamic processes: Toward a pseudo-equilibrium?. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 337, 117-126.
- Fernández, A. M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth*. 29, 105-118.
- Grindrod, P., Peletier, M., Takase, H., 1999. Mechanical interaction between swelling compacted clay and fractured rock, and the leaching of clay colloids. *Engineering Geology*. 54, 159-165.
- Herbert, J. J., Kasbohm, J., Moog, H.C., Henning, K. J., 2004. Long term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in high saline solutions. *Applied Clay Science*. 26, 275-291.
- Huertas, F., Fuentes-Santillana, J.L., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M.,



- Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000. FEBEX Project E.C. Final Report. EUR 19147, ENRESA.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., 2008. Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Sciences*. 39, 50-59.
- Keren, R., 1988. Rheology of aqueous suspension of sodim/calcium montmorillonite. *Soil Science Society of America*. 52, 924-928.
- Kurosawa, S., Kato, H., Ueta, S., Yokoyama, K., Fujihara, H., 1999. Erosion properties and dispersion-flocculation behavior of bentonite particles. *Material Research Society Symposium Proceeding*. 556, 679-6.
- Lagaly, G., Ziesmer, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100-102, 105-128.
- Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*, Edited by Bergaya, F., Bergaya, Theng, B. K. G., Lagaly, G. *Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier, Chapter 5: Colloid Clay Sciences.
- Luckham, P. F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspension. *Advances in Colloid and Interface Science*. 82, 43-92.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., Mingarro, M., 2008. Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture. *Applied Geochemistry*. 23, 1484-1497.
- Missana, T., Alonso, U., Turrero, M.J., 2003. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. *Journal of Contaminant Hydrology*. 61, 17- 31.
- Seher, H., Albarran, N., Hauser, W., Götz, R., Missana, T., Geckeis, H., Fanghänel, T., Schäfer, T., 2008. Colloid generation by erosion of compacted bentonite under different geochemical conditions. 4<sup>th</sup> Annual Workshop Proceeding 6<sup>th</sup> EC FP-FUNMIG IP. pp. 139-144.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Elsevier, USA, pp. 352.
- Pusch, R., 1983. *Stability of Bentonite Gels in Crystalline Rock - Physical Aspects*. SKBF/KBS TR-83-04. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- Push, R., 1999. *Clay colloid formation and release from MX-80 buffer*. SKB Technical Report TR-99-31. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.

# Capítulo 7

---

## Transporte de Coloides en Fractura: Resultados

### 7.1. Introducción.

Para estudiar el transporte de partículas coloidales en una fractura y valorar su movilidad en distintas condiciones experimentales, se utilizaron columnas de granito con fractura artificial (Capítulo 5) y partículas de distinta naturaleza. Aparte de los coloides de bentonita, que representan el objetivo principal de nuestro estudio, también se han estudiado coloides de látex y de oro. Tanto los coloides de oro como los de látex son partículas casi perfectamente esféricas, existen en suspensiones monodispersas de distinto tamaño y pueden considerarse como sistemas modelo. Las principales propiedades y características de los coloides utilizados en los ensayos se encuentran en la Tabla 4.3 (Capítulo 4). Es importante resaltar que todos los coloides analizados presentan tamaños entre 30 y 500 nm y carga negativa en las condiciones utilizadas en los experimentos.

Los ensayos de transporte solo con coloides, se llevaron a cabo en las columnas de granito denominadas C1, C3 y C4. También se recoge en este Capítulo parte de la información relacionada con el transporte de los coloides de bentonita (recuperación de los coloides y posición de los picos) en las columnas utilizadas en los ensayos con radionucleidos (RN) que se detallarán en el Capítulo 9.

Todas las columnas utilizadas en este estudio tienen características mineralógicas similares, ya que provienen del mismo testigo de granito; el sondeo FUN1 perforado en la galería FEBEX del laboratorio subterráneo del Grimsel Test Site

(GTS, Suiza) (sección 4.4).

En primer lugar, se describirán los resultados de la caracterización hidrodinámica de las fracturas, que nos proporcionaran información sobre cómo se mueve el agua en ellas (sistema de referencia). Seguidamente se estudiará el transporte de los distintos coloides, en las fracturas previamente caracterizadas: se analizará el efecto de la velocidad del agua y también del tamaño de las partículas coloidales. También se analizará el efecto sobre el transporte de otros parámetros como la apertura de la fractura y la concentración de los coloides en suspensión.

## 7.2. Caracterización hidrodinámica de las columnas.

Antes de llevar a cabo los experimentos con los coloides, se hizo la caracterización hidrodinámica de las columnas con trazadores conservativos que no se retienen en el medio, tal como se ha explicado en el Capítulo 5. Como trazadores conservativos se utilizaron electrolitos como NaCl o NaClO<sub>4</sub> (en laboratorio convencional) o agua tritiada, HTO, (en instalación radiactiva). Dependiendo de la naturaleza del trazador, los métodos para obtener las curvas de elución fueron distintos (Capítulo 5).

Como ejemplo del comportamiento de un trazador conservativo no radiactivo, la Figura 7.1 muestra una curva de elución obtenida con una solución salina de NaCl 0.1 M en la columna C3, a un caudal aproximado de 1.3 mL/h. Esta solución salina tenía una conductividad eléctrica inicial ( $\sigma_0$ ) de 1340  $\mu\text{S/cm}$ .

Para obtener la curva de elución normalizada se ha medido la conductividad de las fracciones eluidas ( $\sigma$ ) y se ha comparado con la conductividad de la solución inicial ( $\sigma_0$ ). La posición del pico de la curva de elución, representa el volumen de poro característico de la columna, como se puede apreciar en la Figura 7.1. Para la columna C3 el volumen de poro,  $V_p$ , es  $5 \pm 0.5$  mL.

Un método alternativo equivalente para obtener la curva de elución es la medida de la concentración del ión Cl<sup>-</sup> en las fracciones eluidas.

Para facilitar la comparación de los datos obtenidos en las distintas columnas, de ahora en adelante, se representarán todos los datos de elución en unidades arbitrarias (u.a) de volumen de poro (mL /  $V_p$ ), así como se puede ver en el eje de abscisas superior de la Figura 7.1.

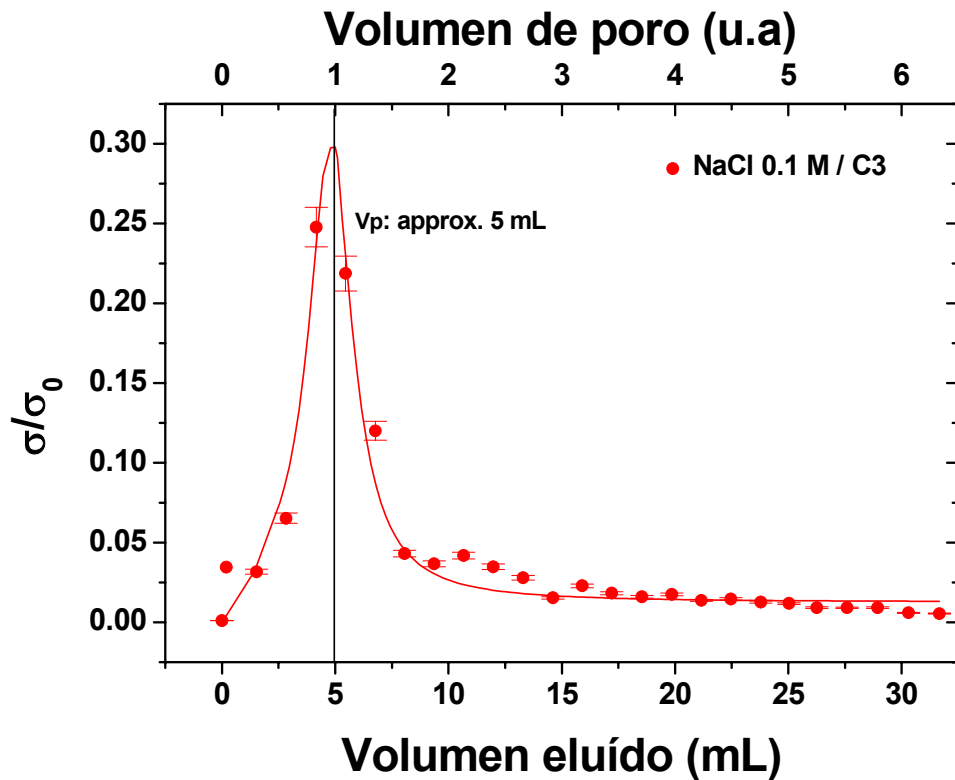


Figura 7.1. Ejemplo de la curva de elución para la caracterización hidrodinámica de la columna C3 con NaCl 0.1 M. Caudal 1.33 mL/h.

La posición del pico de elución del agua corresponde siempre a un volumen de poro unitario (1 u.a) y se indicará con una línea vertical en todas las figuras de curvas de elución.

La Figura 7.2a muestra dos ejemplos de curva de elución obtenidas en la columna C2, a distintos caudales (incluyendo el menor, 1 mL/h) con el trazador conservativo HTO. Se puede ver que, aunque el flujo varía más de un orden de magnitud, el pico del trazador conservativo está siempre en la misma posición ( $V_p$ :  $10 \pm 0.5$  mL). La recuperación del HTO en las columnas fue prácticamente del 100 %, como se puede apreciar en la Figura 7.2b, indicando que la interacción de este trazador con la roca es mínima o nula.

Una vez calculados los volúmenes de poro y conociendo las dimensiones de cada columna, se calculó la superficie de la fractura expuesta al agua, obteniendo así el valor de la apertura de la fractura ( $b$ , en Ec. 5.3). Los resultados de la caracterización de las columnas empleadas en este estudio se encuentran en la Tabla 7.1.

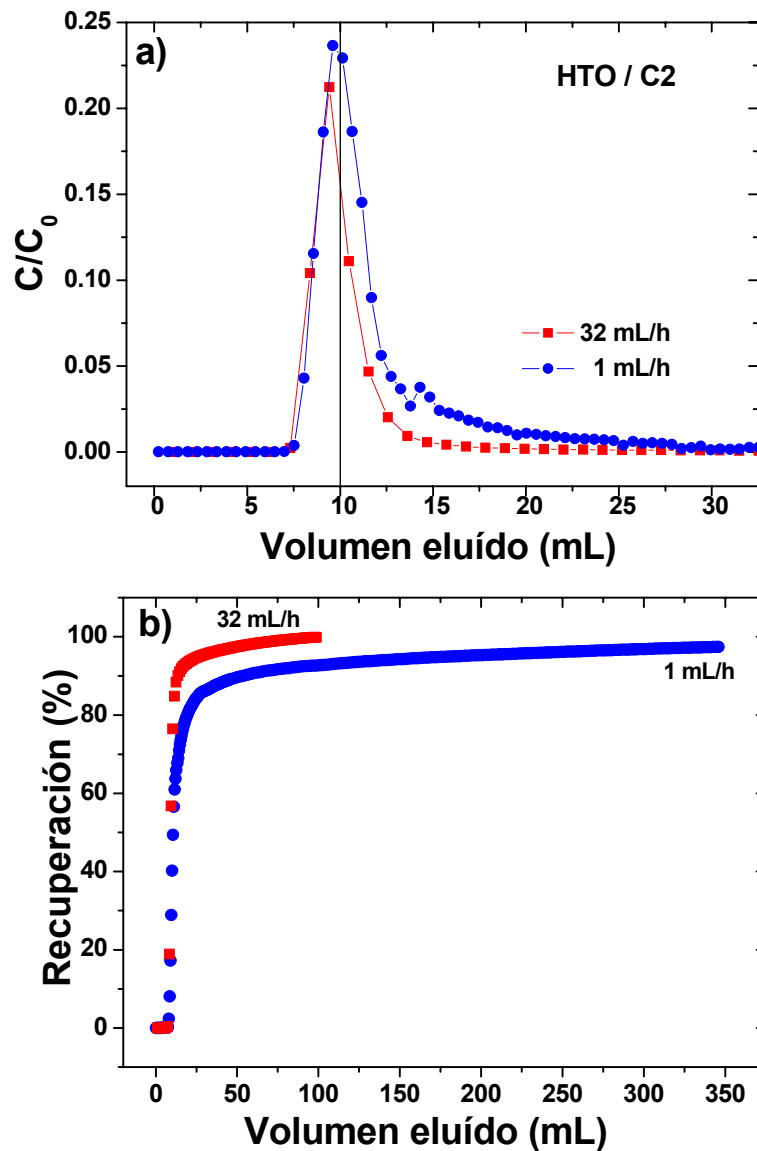


Figura 7.2. Ejemplo de caracterización hidrodinámica de la columna C2 con HTO, utilizando caudales de 32 y 1 mL/h. a) curvas de elución; b) curvas de recuperación.

Comparativamente las columnas C1 y C2 son muy similares, presentando la mayor apertura (0.057 y 0.056 cm respectivamente) y mayor porosidad ( $\sim 10$  mL). La columna C3 es la más corta con valores de apertura (0.044 cm) y porosidad ( $\sim 5$  mL) intermedias. La columna C4 presenta una fractura de menor apertura (0.028 cm) con respecto a las otras tres y además tiene una porosidad similar a la columna C3.

**Tabla 7.1. Características de las columnas de granito y resultados de la caracterización: volumen de poro y apertura de la fractura.**

Columna	C1	C2	C3	C4
<b>Diámetro (cm)</b>	7	7	7	7
<b>Longitud (cm)</b>	25.1	25.6	16.3	25.1
<b>Apertura (<i>b</i>) (cm)</b>	0.057	0.056	0.044	0.028
<b>Volumen de la fractura (volumen de poro, <i>V<sub>p</sub></i>) (mL)</b>	10 ± 0.5	10 ± 0.5	5 ± 0.5	5 ± 0.5

Es importante mencionar que se realizaron ensayos con trazadores conservativos de forma sistemática, para verificar si la porosidad de la fractura había sufrido cambios, sobre todo después de finalizar los ensayos de transporte con coloides, debido a la posible retención de los mismos en la fractura. De todas formas, nunca se observaron variaciones significativas.

### 7.3. Transporte de coloides.

Un resumen de las características y resultados de todos los ensayos de transporte de coloides realizados se encuentra en la Tabla 7.2. Esta tabla incluye las características de cada ensayo (tipo de coloide y concentración, columna, caudal y velocidad del agua, tiempo de residencia) y los resultados obtenidos de las curvas de elución para cada sistema coloidal en las columnas, en particular: a) la posición del pico con respecto al trazador conservativo ( $R_f$ ) y b) el porcentaje de recuperación de coloides.

En la Tabla 7.3 se incluyen los ensayos hechos con coloides de bentonita en las columnas C5 y C6, usadas para los ensayos con RN, que se detallarán en el Capítulo 9. Las tablas ayudarán junto con las gráficas a la descripción y análisis de resultados. Empezaremos a describir los resultados obtenidos con los sistemas coloidales modelo de látex y oro y finalmente describiremos los ensayos con los coloides de bentonita, principal objetivo de nuestro estudio.

Tabla 7.2. Resumen de los ensayos de transporte realizados con coloides. Tiempo de residencia= $t_R$ ; Recuperación=Rec.; Concentración coloides = [col].

Coloides	Columna	[col] (ppm)	Caudal ( $Q \pm 0.15$ ) (mL/h)	Velocidad $v$ (m/s)	$t_R$ (h)	Posición del pico $R_f = R_{COL}/R_{HTO}$	Rec. (%)
Látex 220nm	C4	42.00	70.20	$9.95 \cdot 10^{-4}$	0.07	0.69	65.80
			52.20	$7.40 \cdot 10^{-4}$	0.10	0.63	64.50
			7.92	$1.12 \cdot 10^{-4}$	0.63	0.56	49.56
			3.72	$5.27 \cdot 10^{-5}$	1.34	0.55	34.30
			0.60	$8.50 \cdot 10^{-6}$	8.33	$R_f^*$	3.00
Au 40nm	C1	11.00	69.00	$4.80 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.83	57.01
			9.60	$6.68 \cdot 10^{-5}$	1.04	0.85	58.99
			0.96	$6.68 \cdot 10^{-6}$	10.42	$R_f^*$	9.40
Au100 nm	C1	11.00	69.00	$4.80 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.83	77.89
		6.28	9.60	$6.68 \cdot 10^{-5}$	1.04	0.96	27.27
		11.00	0.96	$6.68 \cdot 10^{-6}$	10.42	0.90	7.26
	C4	11.00	93.60	$1.33 \cdot 10^{-3}$	0.05	0.62	75.47
			63.35	$8.98 \cdot 10^{-4}$	0.08	0.66	82.94
			46.20	$6.55 \cdot 10^{-4}$	0.11	0.57	68.11
			39.42	$5.59 \cdot 10^{-4}$	0.13	0.68	83.29
			23.40	$3.32 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.60	61.70
			15.78	$2.24 \cdot 10^{-4}$	0.32	0.60	73.70
			3.85	$5.46 \cdot 10^{-5}$	1.30	$R_f^*$	38.27
CB	C1	100	66.00	$4.64 \cdot 10^{-4}$	0.15	0.84	100
			9.60	$6.68 \cdot 10^{-5}$	1.04	0.84	99.60
			0.96	$6.68 \cdot 10^{-6}$	10.4	0.78	32.30
	C4	100	22.56	$3.20 \cdot 10^{-4}$	0.22	0.65	99.60
			3.74	$5.31 \cdot 10^{-5}$	1.34	0.64	96.00
			2.24	$3.17 \cdot 10^{-5}$	2.24	0.63	67.44
			0.80	$1.13 \cdot 10^{-5}$	6.27	0.60	71.10
		500	3.68	$5.22 \cdot 10^{-5}$	1.36	0.72	95.34
Látex 30 nm	C3	91	1.20	$1.17 \cdot 10^{-5}$	3.85	1.06	54.23
		500				0.86	48.29
		50				0.94	4.68
		500				0.61	4.11
		50				0.80	1.91

$R_f^*$ = el pico de la curva no se puede determinar con precisión debido a la baja concentración de coloides eluidos.

**Tabla 7.3. Resumen de los ensayos de transporte realizados en las columnas C5 y C6 donde se han utilizado coloides de bentonita y radionucleidos (Capítulo 9). Tiempo de residencia=  $t_R$ ; Recuperación de coloides= Rec., Concentración coloides = [col].**

Coloides	Columna	[col] (ppm)	Caudal ( $Q \pm 0.15$ ) (mL/h)	Velocidad $v$ (m/s)	$t_R$ (h)	Posición del pico $R_f = R_{COL}/R_{HTO}$	Rec. (%)
CB	C5	100	0.67	$5.78 \cdot 10^{-6}$	12.50	1.00	48
			1.01 (*)	$8.68 \cdot 10^{-6}$	8.32	1.00	46
			1.50	$1.30 \cdot 10^{-5}$	5.56	0.70	71
			2.98	$2.58 \cdot 10^{-5}$	2.80	0.70	100
			4.33 (*)	$3.76 \cdot 10^{-5}$	1.92	0.83	52(**)
	C6	100	4.40 (#)	$3.50 \cdot 10^{-5}$	2.02	0.80	81
(*): Con uranio; (**): Se observa una disminución de cuentas con el tiempo; (#): Con cesio							

### 7.3.1. Análisis del efecto de la velocidad del agua.

El estudio del transporte de coloides es de especial interés para el desarrollo de modelos que predigan el transporte de radionucleidos hacia la geosfera/biosfera. Las velocidades del agua en las fracturas esperadas en un almacenamiento de residuos radiactivos serían relativamente bajas ( $<1 \cdot 10^{-7}$  m/s), pero no se puede descartar la existencia de alguna fractura conductiva con caudales más elevados. Estudios experimentales estiman que la velocidad del agua en un medio fracturado natural puede estar en un rango de  $1.0 \cdot 10^{-6}$  y  $4 \cdot 10^{-4}$  m/s (Ge, 1998 ; Novakowski *et al.*, 2006).

En este trabajo, para los estudios con coloides se usaron velocidades medias desde  $6.68 \cdot 10^{-6}$  hasta  $1.33 \cdot 10^{-3}$  m/s que aún siendo más altas (dos o más órdenes de magnitud) que las esperadas en las condiciones óptimas de un almacenamiento de residuos radiactivos, se encuentran en el rango de velocidades estimadas en medios fracturados naturales.

De todas formas, las velocidades usadas en este estudio son bastante más bajas que las utilizadas en los ensayos de transporte en fractura con coloides, disponibles en la literatura (Kuno y Sasamoto, 2009; Schäfer, *et al.*, 2004; Missana *et al.*, 2008; Schäfer *et al.*, 2004; Vilks *et al.*, 2008), y comparables con estudios de transporte de coloides en una fractura de granito considerando velocidades medias de



$5.07 \cdot 10^{-7}$  hasta  $2.03 \cdot 10^{-4}$  m/s (Vilks y Bachinsky, 1996).

### **Ensayos con coloides de látex.**

Para estudiar la influencia de la velocidad del agua en el transporte de coloides se llevaron a cabo ensayos con coloides de látex de 220 nm en la columna C4. Los caudales se variaron aproximadamente desde 0.6 hasta 70 mL/h y se utilizó siempre una suspensión de coloides de aproximadamente 42 ppm. Más detalles de los ensayos se encuentran en la Tabla 7.2.

En la Figura 7.3, se aprecian las curvas de elución de los coloides de látex a distintos caudales y su respectiva curva de recuperación. Para la determinación de la concentración de coloides se necesita un volumen mínimo de 1.2 - 1.5 mL, así que la resolución de la curva, a veces, no permitía determinar con extrema precisión la posición del pico. Por tanto se decidió determinar el mismo, en todos los ensayos, haciendo un ajuste de los puntos experimentales con una función de Gauss. El error *máximo* en la determinación de la posición utilizando este procedimiento es de aproximadamente  $\pm 0.10 V_p$ .

En la Figura 7.3a se observa, en primer lugar, que los picos de elución de los coloides están visiblemente adelantados ( $R_f = 0.6 - 0.7$ ) con respecto al pico del trazador conservativo ( $R_f = 1$ ), lo que indica que estos coloides se mueven en la fractura más rápidos que el agua.

Al menor flujo empleado en los ensayos (0.6 mL), el pico de la curva de elución es muy complicado de medir, debido a la baja concentración de coloides. En estos ensayos con látex, se observa una ligera dependencia de la posición del pico con el caudal impuesto -- a menor flujo de agua, mayor exclusión -- aunque todos los valores están en el rango del error experimental (Tabla 7.2).

Además, el flujo de agua afecta de forma significativa a la altura del pico de la curva de elución indicando que, cuando el flujo de agua es menor, la cantidad de coloides eluidos tiende a decrecer, como se aprecia claramente en la Figura 7.3b.

La Figura 7.4 muestra la curva de recuperación de los coloides de látex de 220 nm en función del flujo de agua aplicado en la fractura.

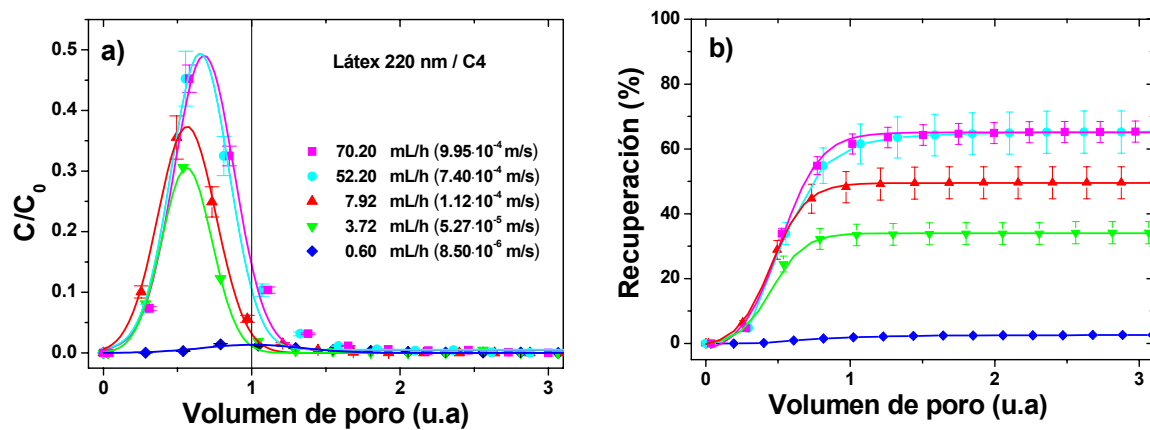


Figura 7.3. Curvas de a) elución y b) recuperación para coloides de látex de 220 nm a diferentes flujos de agua en la columna C4.

En esta curva se puede ver que existe un flujo de agua “crítico” (en las condiciones experimentales de la columna C4, en torno a 8 mL/h) por debajo del cual, la retención de los coloides en la fractura empieza a aumentar radicalmente. Además, en el caso de los coloides de látex, en ninguno de los flujos estudiados se recupera el 100% de los coloides de látex y una fracción de al menos 35% se retiene en la fractura.

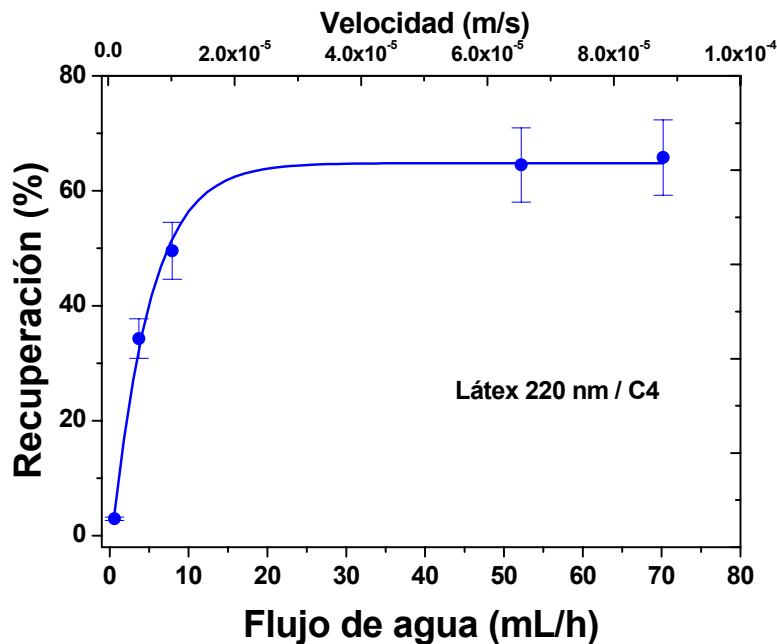


Figura 7.4. Curva de recuperación de coloides de látex de 220 nm en función del flujo de agua. Columna C4. Concentración de coloides: 42 ppm.

### Ensayos con coloides de oro.

Para continuar con el estudio del efecto de la velocidad del agua en el transporte de los coloides, se utilizaron también coloides de oro de 100 nm. Se hicieron ensayos en la columna C1 y en la columna C4 (las fracturas se diferencian principalmente en su volumen de poro y su apertura de la fractura:  $b_{C1} = 0.057$  cm y  $b_{C4} = 0.028$  cm).

En la columna C1, los ensayos se realizaron a flujos de agua 0.96, 9.60 y 69 mL/h. En la columna C4, los flujos de agua se variaron desde aproximadamente 16 hasta 94 mL/h. Más detalles de los ensayos se pueden encontrar en la Tabla 7.2.

La Figura 7.5 muestra las curvas de (a) elución y (b) de recuperación de los coloides de oro de 100 nm en las columnas C1 (izquierda) y C4 (derecha) a diferentes flujos de agua.

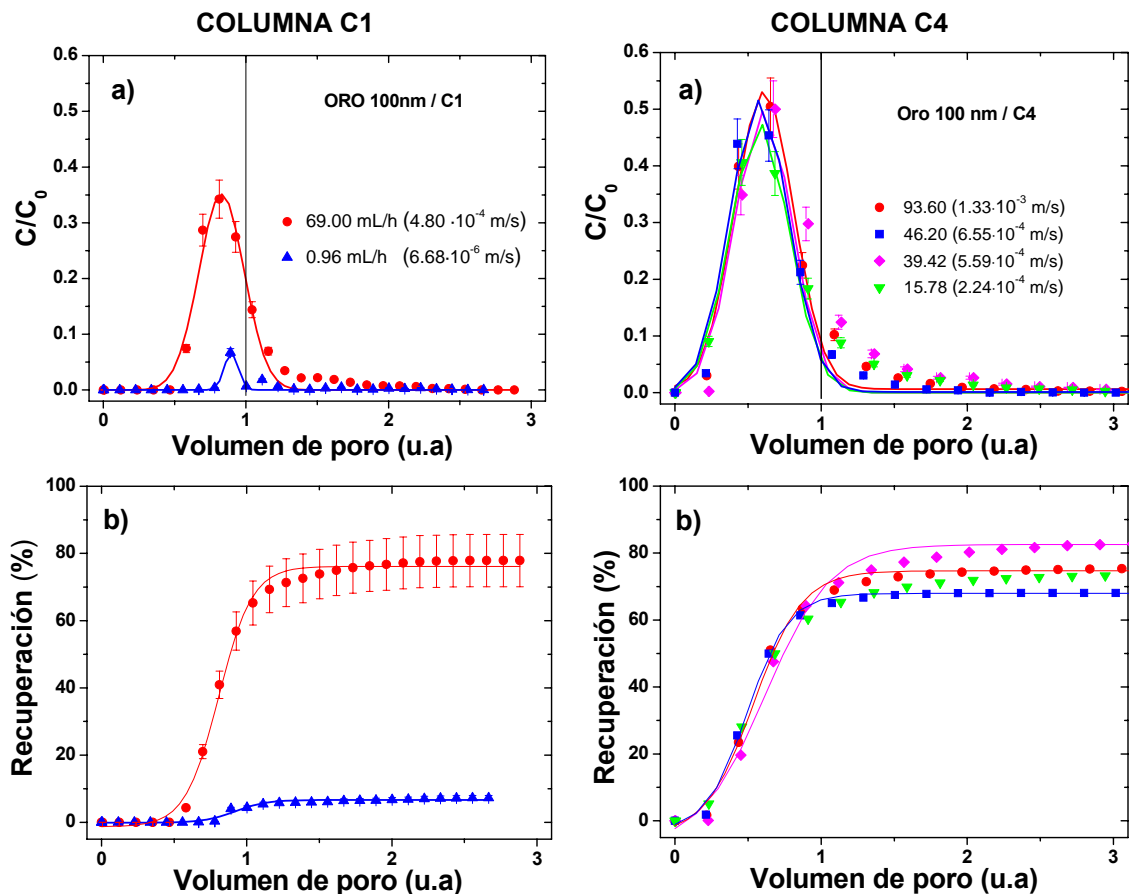


Figura 7.5. Curvas de a) elución y b) recuperación de los coloides de oro de 100 nm a distintos flujo. Columna C1 (izquierda) y Columna C4 (derecha).

En la Figura 7.5 a se ve que también en el caso de los coloides de oro, los picos de todas las curvas se encuentran en una posición adelantada ( $R_f = 0.83 - 0.96$ , en la columna C1 y  $R_f = 0.57-0.68$ , en la columna C4) con respecto al trazador conservativo ( $R_f = 1$ ), lo que significa una mayor velocidad en el transporte de los coloides respecto al agua. El mayor/menor adelantamiento de los coloides en la fractura, parece depender, entre otros parámetros, de las características geométricas de la fractura y en particular de su espesor, como se discutirá más adelante.

En los experimentos con los coloides de oro también se observa un descenso drástico en la altura de los picos a medida que disminuye el flujo de agua y esto corresponde a una significativa disminución de la recuperación de los coloides. Al flujo de 0.96 mL/h, la recuperación de coloides en la columna C1 fue de tan sólo un 7% aproximadamente, así como se aprecia en la Figura 7.5b (izquierda).

La Figura 7.6 muestra la recuperación obtenida en los ensayos realizados con coloides de oro de 100 nm en las columnas C1 y C4, en función del caudal del agua en la fractura.

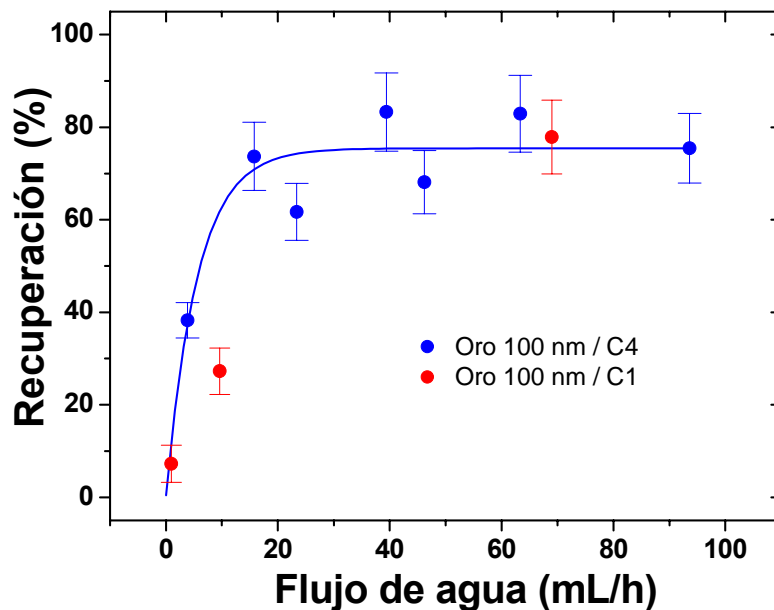


Figura 7.6. Recuperación de coloides de oro de 100 nm obtenidas a velocidades desde 3.85 hasta 93.6 mL/h en las columnas C1 y C4.

Así como ya se había observado para las coloides de látex, siempre se produce retención de coloides en la fractura. A caudales mayores de 10 mL/h aproximadamente, la recuperación se encuentra en un 70 - 80 %, es decir, al menos un 20% de los coloides de oro de 100 nm se retiene en la fractura, en las condiciones de flujo estudiadas.

### **Ensayos con coloides de bentonita.**

Los ensayos de transporte se llevaron a cabo en un amplio rango de flujos en las columnas C1 y C4 (Tabla 7.2) y en las columnas C5 y C6 utilizadas también con radionucleidos (Tabla 7.3). La concentración de los coloides de bentonita utilizada en la mayoría de los experimentos fue de 100 ppm. El tamaño medio de los coloides de bentonita variaba ligeramente en las diferentes preparaciones, pero estuvo siempre dentro del rango de 250 - 500 nm.

La Figura 7.7, muestra las curvas de (a) elución y (b) recuperación de los coloides de bentonita a distintos flujos en las columnas C1 (izquierda) y C4 (derecha). La Figura 7.7a muestra, nuevamente, que los picos de las curvas de elución aparecen en posición adelantada con respecto a la posición del pico del trazador conservativo ( $R_f = 0.78 - 0.84$  en la columna C1 y  $R_f = 0.60 - 0.72$  en la columna C4). Una vez más se observa también la drástica disminución de la altura del pico de la curva a un menor caudal, indicando que existe menor cantidad de coloides eluidos cuando disminuye el caudal del agua en la fractura (Figura 7.7b). Un comportamiento similar se ha observado también en los ensayos con coloides de bentonita en las columnas C5 y C6, como se puede apreciar en la Tabla 7.3.

La Figura 7.8 muestra un resumen del porcentaje de recuperación de coloides de bentonita obtenido en todos los ensayos realizados en las diferentes columnas y diferentes flujos de agua (Tabla 7.2 y Tabla 7.3).

Es interesante observar que, a pesar de haber realizado los ensayos en distintas fracturas, con suspensiones con distinto tamaño promedio y concentración, el patrón de recuperación es el mismo para todo el conjunto de datos experimentales.

La forma de la curva de recuperación de coloides de bentonita en función de la velocidad del agua es parecida a la de los coloides de látex y oro, pero en este caso se ve como la recuperación es prácticamente del 100 %, para las velocidades más elevadas.

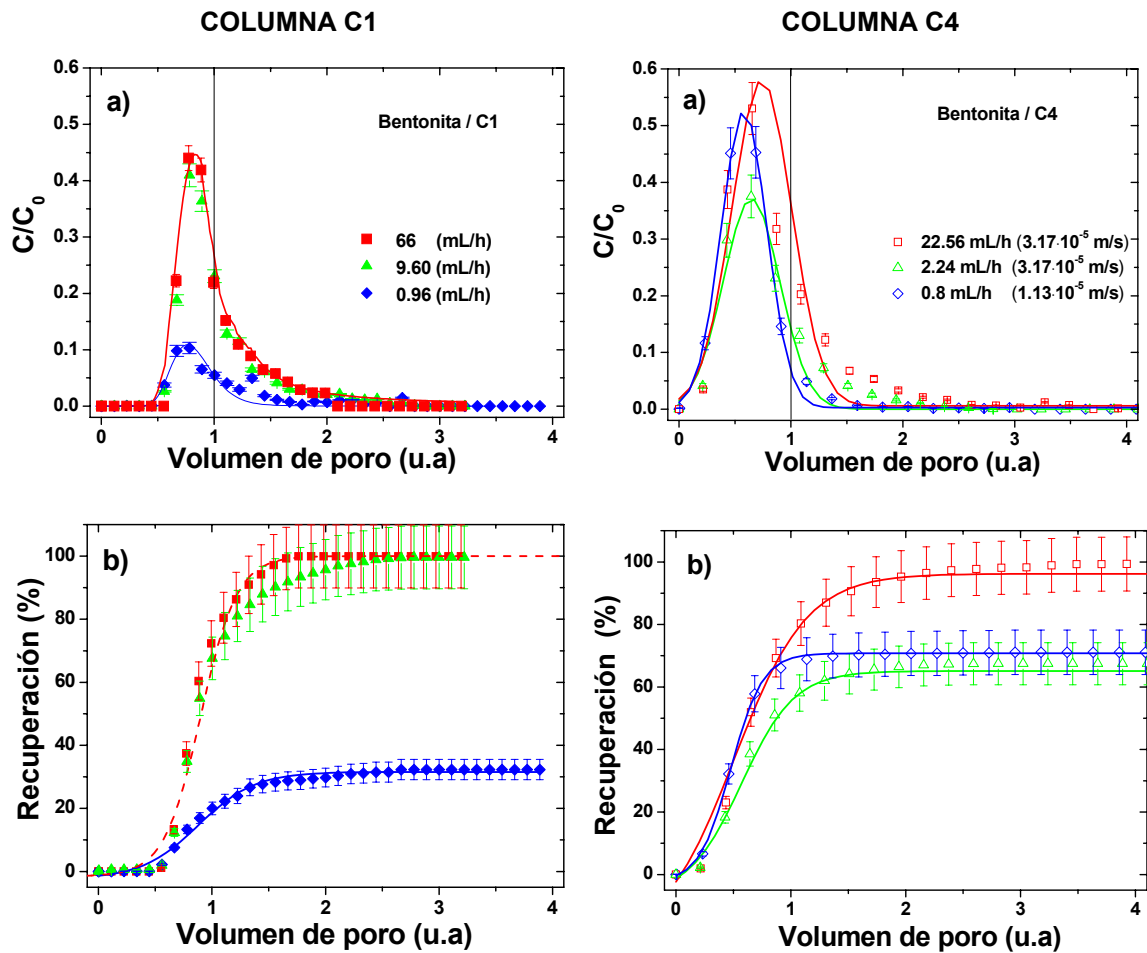
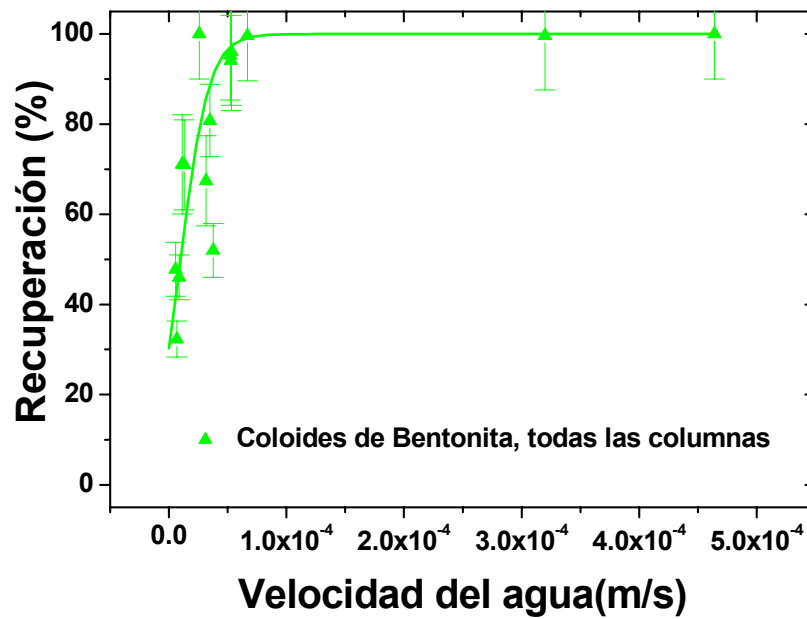


Figura 7.7. a) Curva de elución y b) recuperación de los coloides de bentonita a distintos flujos. Columna C1 (izquierda) y Columna C4 (derecha).

También en el caso de los coloides de bentonita se observa una disminución de la recuperación al disminuir el caudal de agua en la fractura, los valores de recuperaciones menores se hallan en torno a 40%. En general, se observa una mayor recuperación para los coloides de bentonita que para los sistemas modelo oro y látex, esto indica que la naturaleza de los coloides puede influir en los procesos de retención en la fractura.



**Figura 7.8.** Recuperación de coloides de bentonita (100 ppm) en función de la velocidad del agua. Se incluyen los resultados obtenidos en todas las columnas donde se han utilizado coloides de bentonita.

### 7.3.2. Estudio del efecto del tamaño coloidal.

Otro parámetro potencialmente relevante en el transporte de coloides, es el tamaño de las partículas, ya que los procesos de transporte de coloides están afectados por fenómenos de cromatografía hidrodinámica, sedimentación y filtración, que son procesos directamente asociados al tamaño de partícula (Capítulo 2).

Con el fin de analizar en detalle el efecto del tamaño en el transporte de coloides con las mismas características físicas, se compararon ensayos con coloides oro de 40 y 100 nm en la columna C1 y ensayos con coloides de látex fluorescentes de 30, 115 y 500 nm en la columna C3, fijando el caudal de agua.

Como ya se ha mencionado, en un almacenamiento de residuos radiactivos, las velocidades de agua esperadas son muy bajas; sin embargo, en el apartado anterior hemos visto como la recuperación de los coloides (en todos los sistemas analizados) disminuye drásticamente al disminuir el flujo de agua en la fractura. Las técnicas utilizadas para medir las concentraciones de coloides tienen un límite de detección de aproximadamente 1 ppm (para los coloides de bentonita), así que fue necesario usar flujos superiores a 0.96 mL/h. Al menor flujo la retención de los coloides es alta, pero todavía las condiciones experimentales son apropiadas para

llevar a cabo el estudio.

### **Ensayos con coloides de oro: 40 y 100 nm.**

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula en el transporte de coloides de oro, se comparó el transporte de coloides de 40 y 100 nm a flujos de 0.96, 9.6 y 69 en la columna C1. Más detalles de los ensayos se encuentran en la Tabla 7.2.

La Figura 7.9 muestra las curvas de elución de coloides de oro de 40 y 100 nm a un caudal de 69 mL/h y su recuperación. La altura el pico de la curva de elución de coloides de 40 nm es menor que la de coloides de 100 nm, lo que pudiera indicar que las interacciones de los coloides de 40 nm con las paredes de la fractura son mayores que para los coloides de 100 nm.

No obstante, por debajo de esta velocidad no parece haber una relación clara de la recuperación de coloides de oro en función del tamaño de partícula para una velocidad establecida (ver Tabla 7.2). A flujos de agua más bajos, la recuperación de coloides de 40 nm fue ligeramente mayor que la de los coloides de 100 nm. En este rango de tamaños la diferencia no es muy apreciable, pero se discute más adelante el efecto del tamaño con la información de los ensayos realizados.

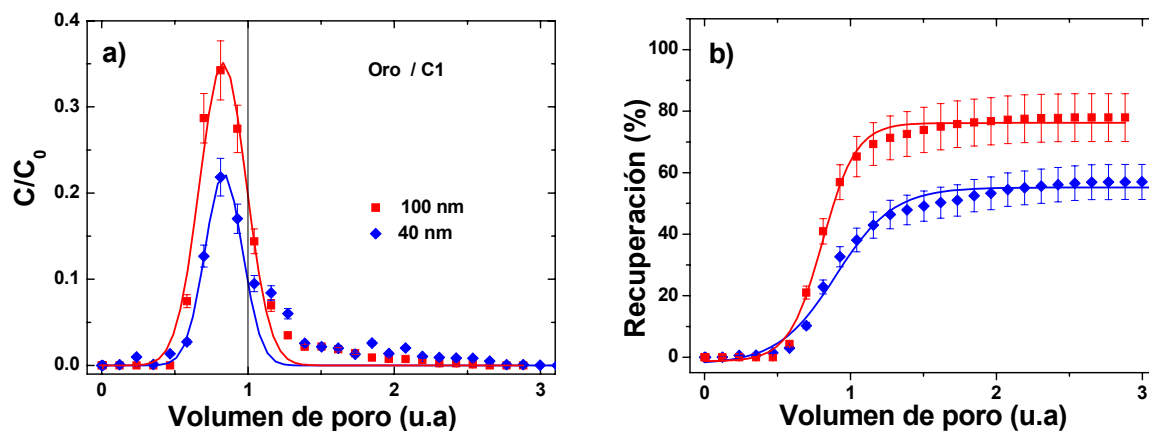


Figura 7. 9. Curva de a) elución y b) recuperación de los coloides de oro de 40 y 100 nm a un flujo de 69 mL/h en la columna C1.



**Ensayos con coloides de látex: 30, 115 y 500 nm.**

Se estudió la influencia del tamaño con coloides de látex fluorescente de tres tamaños: 30, 115 y 500 nm (Tabla 4.4). Se fijó el caudal de agua a  $1.2 \pm 0.15$  mL/h y los ensayos se llevaron a cabo en la columna de granito C3.

Las curvas de calibración de concentración de coloides vs cuentas por segundo, realizadas con el PCS (Figura 3.10), muestran una respuesta mucho más elevada para los coloides de mayor tamaño que para los de 30 nm. Así que se decidió usar una concentración aproximada de 50 ppm en el caso de los coloides de 115 y 500 nm, mientras que se utilizaron 91 ppm para la suspensión de coloides de 30 nm.

La Figura 7.10 muestra las curvas de elución y recuperación de los coloides de 30 nm, 115 nm y 500 nm (a, b y c, respectivamente).

Se sigue observando que los picos de elución de los coloides están en la misma posición o adelantados con respecto al pico del trazador conservativo ( $R_f = 1$ ), y que su posición es ligeramente distinta en función del tamaño.

Además, a medida que aumenta el tamaño disminuye la recuperación de los coloides: para coloides de 500 nm sólo se obtuvo una recuperación de coloides eluidos de un 2% aproximadamente, comparada con la recuperación de un 54 % obtenida para coloides de 30 nm.

En el caso de los coloides de Au, no estaba tan clara la dependencia de la posición del pico con el tamaño de las partículas, mientras que en el caso de los coloides de látex la posición del pico depende del tamaño de los coloides, como se puede apreciar en la Figura 7.10; en particular, el pico más adelantado ( $R_f = 0.80$ ) lo presentan los coloides de mayor tamaño (500 nm).

La Figura 7.11a muestra en detalle de la dependencia del  $R_f$  con el tamaño coloidal. En estas condiciones experimentales, los coloides más pequeños son los que presentan un comportamiento hidrodinámico más parecido al trazador conservativo mientras que los coloides más grandes experimentan un aumento de la velocidad de 1.3 -1.4 veces, a razón de una mayor exclusión.

Por otro lado, en la Figura 7.11b se muestra la dependencia de la recuperación de los coloides en función de su tamaño. Manteniendo inalteradas todas las otras condiciones experimentales, vemos cómo la recuperación de los coloides de látex disminuye de forma prácticamente exponencial con el tamaño de las partículas, aunque las razones de este resultado no son evidentes.

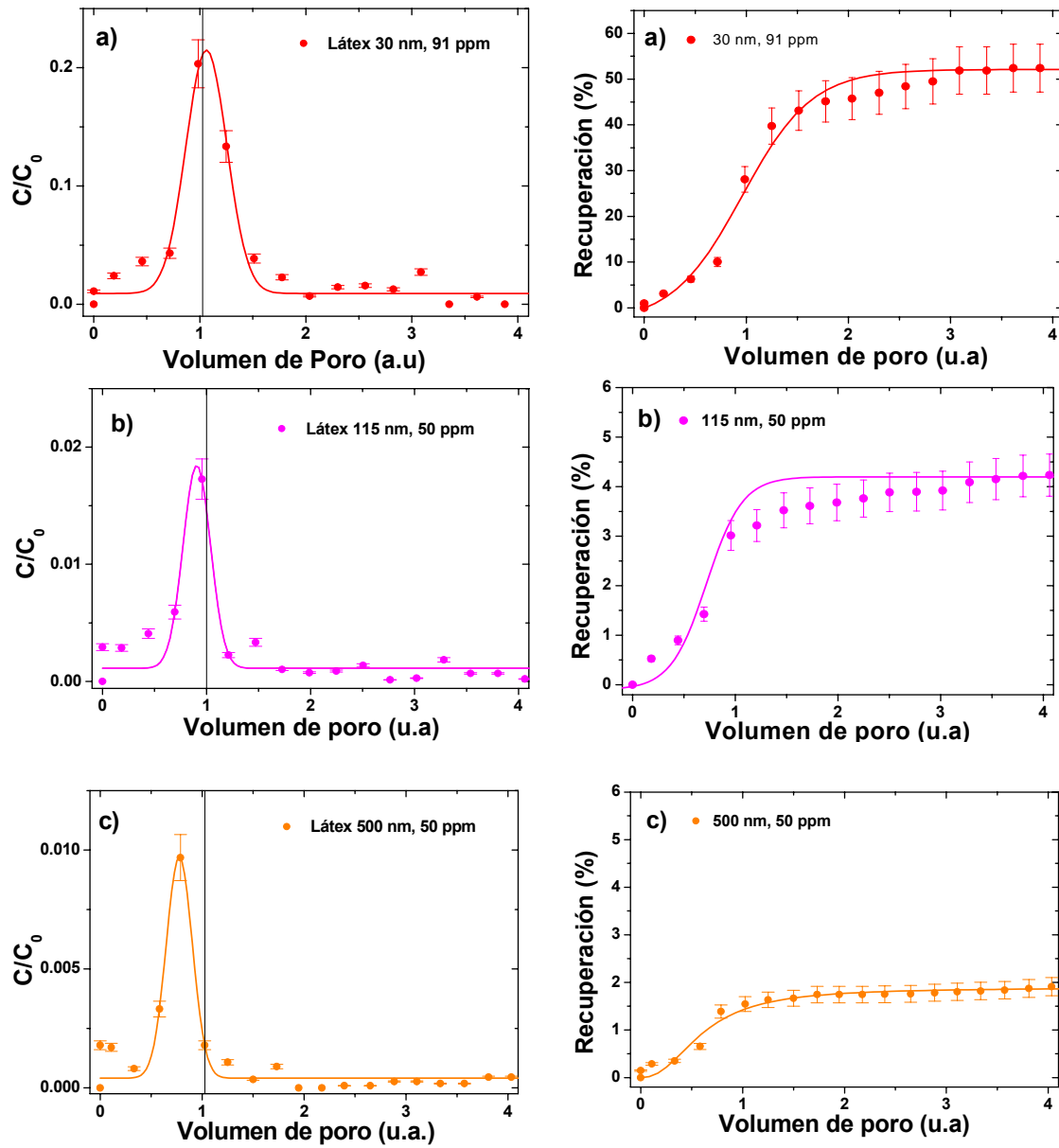


Figura 7 10. Curvas de elución (izquierda) y recuperación (derecha) en la columna C3 a un flujo de agua de 1.29 mL/h; Coloides de látex fluorescentes de a) 30 nm; b) 115 nm y c) 500 nm.

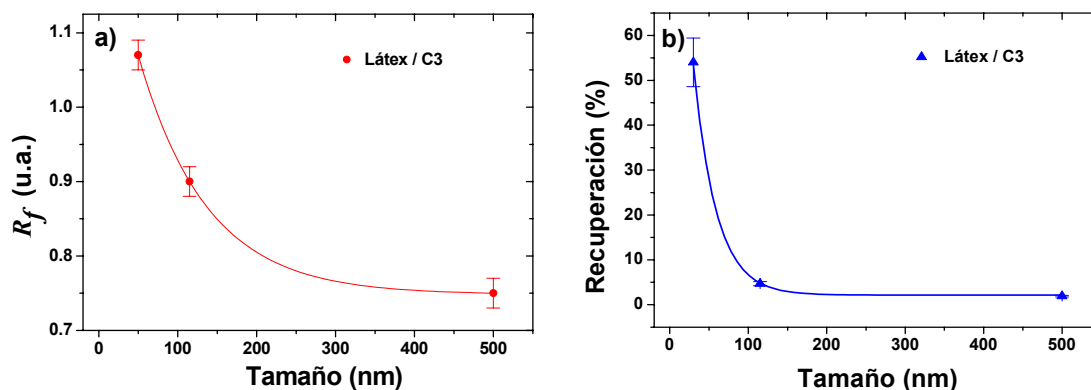


Figura 7.11. Dependencia de (a) la posición del pico y (b) de la recuperación con el tamaño de los coloides. Columna C3 y flujo de agua de 1.20 mL/h.

### 7.3.3. Estudio del efecto de la concentración de los coloides.

La selección de la concentración de la suspensión coloidal en los ensayos se realizó fundamentalmente considerando la respuesta óptica que los distintos tipos de partículas proporcionaban en las medidas de PCS. En una segunda fase, se planteó ampliar el estudio del posible efecto de la concentración de las partículas en su transporte, con coloides de látex y bentonita.

Para el estudio se seleccionaron coloides de látex fluorescentes de 30 y 115 nm, y se realizaron ensayos de transporte en la columna C3 con dos concentraciones distintas. Para el sistema coloidal de mayor interés en nuestros estudios, los coloides de bentonita, se compararon ensayos realizados en la columna C4 a tres concentraciones distintas. Más detalles de los ensayos se encuentran en la Tabla 7.2.

#### Ensayos con coloides de látex.

Se llevaron a cabo ensayos con coloides de látex fluorescentes de 30 y 115 nm a una concentración de 500 ppm, fijando el caudal del agua a 1.20 mL/h para poderlos comparar con los ensayos realizados a concentraciones de 91 y 50 ppm, detallados en el apartado anterior sobre el estudio del efecto del tamaño.

En la Figura 7.12 se observan (a) las curvas de elución y (b) de recuperación de los coloides de 30 nm (izquierda) y 115 nm (derecha) a las dos concentraciones elegidas.

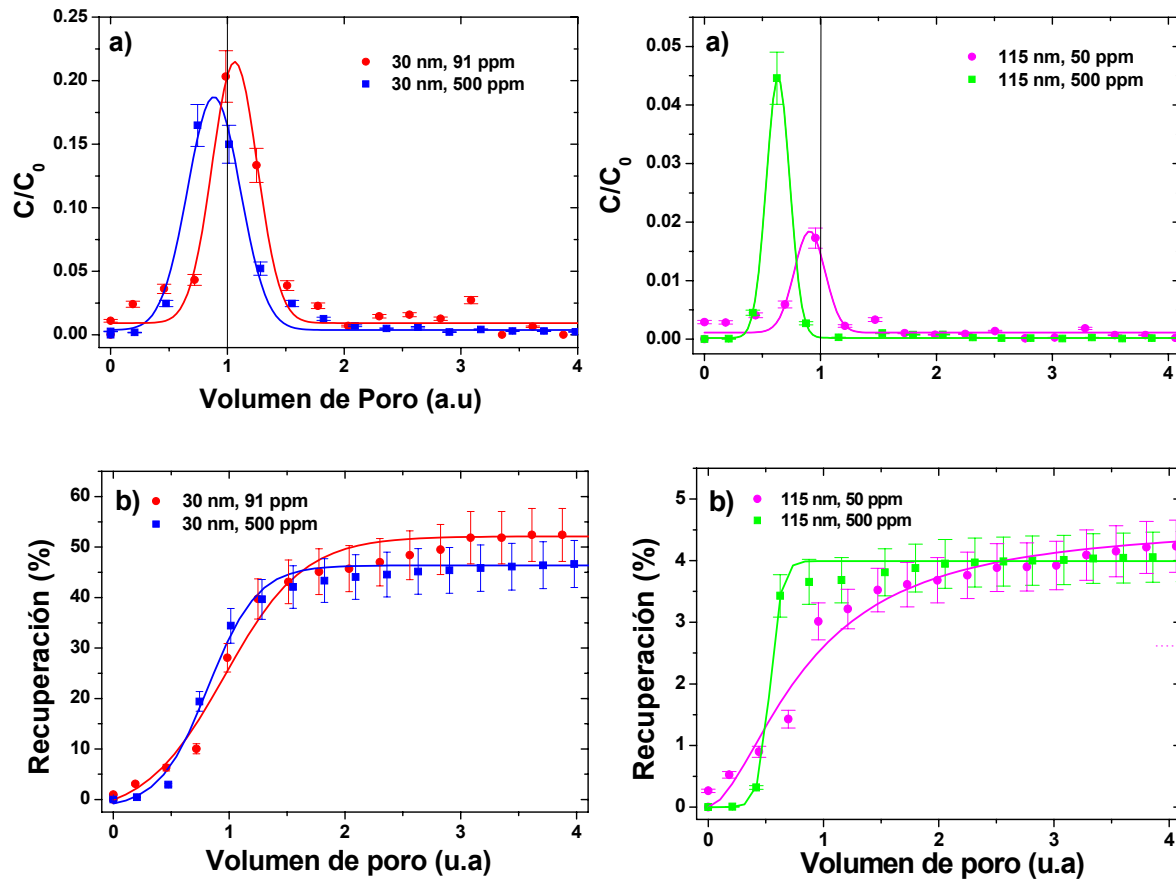


Figura 7. 12. Curvas de (a) elución y (b) recuperación de los coloides 30 nm (izquierda) y 115 nm (derecha).

Cuando se compara el comportamiento de los coloides a diferentes concentraciones, se observa que el “adelantamiento” del pico con respecto al trazador conservativo se acentúa aumentando la concentración de coloides. A menor concentración los coloides de ambos tamaños tienen un comportamiento en la fractura más parecido al agua.

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 7.12b, la variación en la recuperación de coloides (tanto los de 30 nm como los de 115 nm) no fue especialmente significativa al variar su concentración.

### **Ensayos con coloides de bentonita.**

Los ensayos con coloides de bentonita se llevaron a cabo en la columna C4. Se realizaron experimentos con coloides de 100, 500 y 1000 ppm a un mismo caudal de 3.71 mL/h. En la Figura 7.13 se observan (a) las curvas de elución para coloides de

bentonita de concentraciones 100, 500 y 1000 ppm y (b) sus respectivas curvas de recuperación.

En el caso de los coloides de bentonita, no se observa una clara dependencia de la posición del pico con la concentración. Para concentraciones de 100 y 1000 ppm se encuentra incluso un ligero adelantamiento del pico ( $R_f = 0.63$ ) respecto a los coloides de 500 nm ( $R_f = 0.70$ ). Si bien, considerando el error de la medida, se puede decir que los tres picos están en una posición muy parecida.

En la Figura 7.13b se observa también que la recuperación no varía significativamente con el aumento de la concentración. Estos resultados sugieren que bajo las condiciones experimentales estudiadas, la concentración no afecta significativamente a la movilidad o la retención de coloides de bentonita en la fractura.

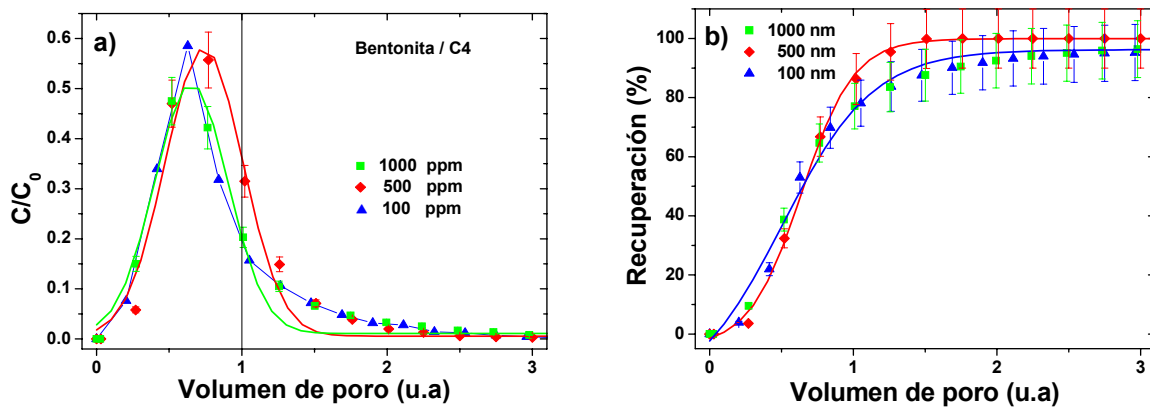


Figura 7.13. Curvas de (a) elución y (b) recuperación de coloides de bentonita de 100, 500 y 1000 ppm a un flujo de agua de 3.71 mL/h en la columna C4.

## 7.4. Estudios del efecto de la carga electrostática de la superficie de la fractura.

### 7.4.1. Retención de coloides de bentonita en “el caso electrostáticamente favorable”.

En nuestro estudio se quería analizar el transporte de coloides en las condiciones reales de un almacenamiento, en las que las aguas son neutra-alcalinas. Sin embargo, se hizo también un ensayo para corroborar las diferencias en el

transporte de los coloides de bentonita en condiciones en las que se esperaría atracción electrostática entre los coloides y las paredes de la fractura (caso electrostáticamente favorable) que debería favorecer la retención/filtración.

El ensayo se realizó a  $\text{pH} = 3$ , a este  $\text{pH}$  se espera, por un lado la agregación de los coloides de bentonita, con un aumento de su tamaño medio y también se espera que muchos minerales del granito presentan carga positiva.

El ensayo se hizo a un caudal 4.4 mL/h aproximadamente para compararlo con un ensayo al mismo flujo y en la misma columna realizado en las condiciones geoquímicas estándar. Los valores de recuperación obtenidos a  $\text{pH} 3$ , fueron significativamente más bajos (5 %) que los obtenidos en condiciones estándar (81 %), como era de esperar (Tabla 7.3).

#### **7.4.2. Retención de coloides de bentonita en “el caso electrostáticamente no favorable”: análisis post-mortem.**

Uno de los aspectos más relevantes de todos los ensayos de transporte realizados con coloides ha sido la elevada retención observada a bajas velocidad de agua. Esto es de especial interés sobre todo porque, en principio, se esperaría la repulsión de los coloides de la superficie de la fractura, ya todos los coloides que se han estudiado están cargados negativamente y la fractura también (Capítulo 4).

Es por tanto interesante poder ahondar en los mecanismos que pueden afectar a la retención en condiciones electrostáticamente no - favorables. Así que, una vez finalizados los ensayos con coloides de látex fluorescentes y bentonita se abrieron las columnas C1 y C4 para realizar una inspección visual de la fractura y observar si había coloides retenidos.

Antes de comenzar los ensayos, las dos superficies de las fracturas del granito se habían fotografiado así que se disponía de imágenes de referencia.

##### **Coloides fluorescentes.**

Después de realizar los ensayos con los coloides fluorescentes de látex, se abrió la columna C3 y se expuso a una fuente de luz ultravioleta. La lámpara ultravioleta tiene dos posibles longitudes de onda 254 nm y 366 nm.

Para intentar distinguir los coloides según su fluorescencia, se realizaron unas pruebas, anteriores a la apertura de la columna, “marcando” una lámina de granito con los coloides de interés. Se depositó una gota de las suspensiones madre de los

distintos coloides fluorescentes en la superficie y se dejaron secar durante unos minutos en una estufa a 105 °C.

La lámina de granito se fotografió bajo luz natural y luz ultravioleta antes y después de su contacto con los coloides así como se puede apreciar en la Figura 7.14. La presencia de los coloides depositados es perfectamente visible bajo la luz ultravioleta. Los coloides de mayor tamaño (500 nm) se distinguen de los otros por su tono más amarillo. No es sencillo, de todas formas, distinguir los otros dos tipos de coloides de menor tamaño, por presentar una fluorescencia muy similar.

Antes de empezar los ensayos de transporte en columna con látex fluorescentes las dos mitades de la columna se habían expuesto también a la luz ultravioleta para poder evidenciar posibles puntos de fluorescencia de origen natural. De hecho, en el granito, es posible que existan minerales con algún grado de fluorescencia, en especial minerales con uranio, que podrían por tanto confundirse con depósitos de coloides.

La Figura 7.15 muestra la columna, bajo la luz ultravioleta, antes de los ensayos de transporte con los látex fluorescentes. Se puede observar que, a excepción de algún pequeño punto (el granito tiene trazas de uranio), la superficie del granito no presenta fluorescencia.

Sin embargo, tras el ensayo, la superficie de la fractura presenta fluorescencia bajo la luz ultravioleta. Se puede ver que los coloides no están depositados de forma totalmente homogénea y que, en particular, hay mayor retención en zonas micro-fracturadas, como la que se ve en la ampliación a la derecha de la Figura 7.16. No parece haber una relación clara entre minerales concretos y la deposición de partículas, como es esperable debido a que, todos los minerales en las condiciones del ensayo, están cargados negativamente (Capítulo 5).

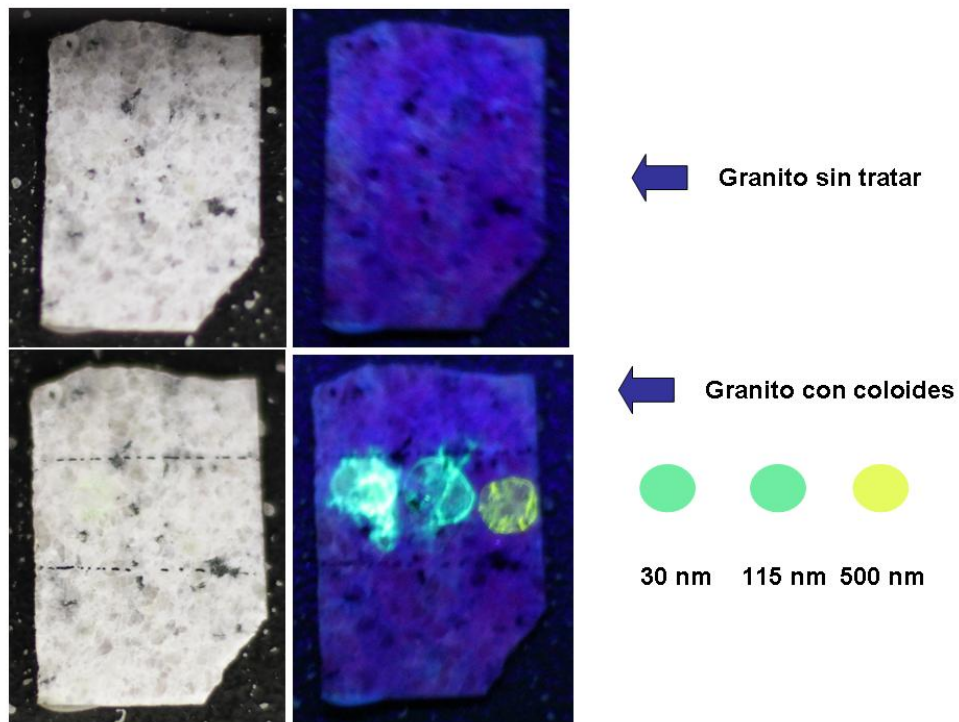


Figura 7.14. Lámina de granito, bajo luz natural (izquierda) o ultravioleta (derecha) antes y después del depósito de gotas de suspensiones de látex fluorescentes coloidales.

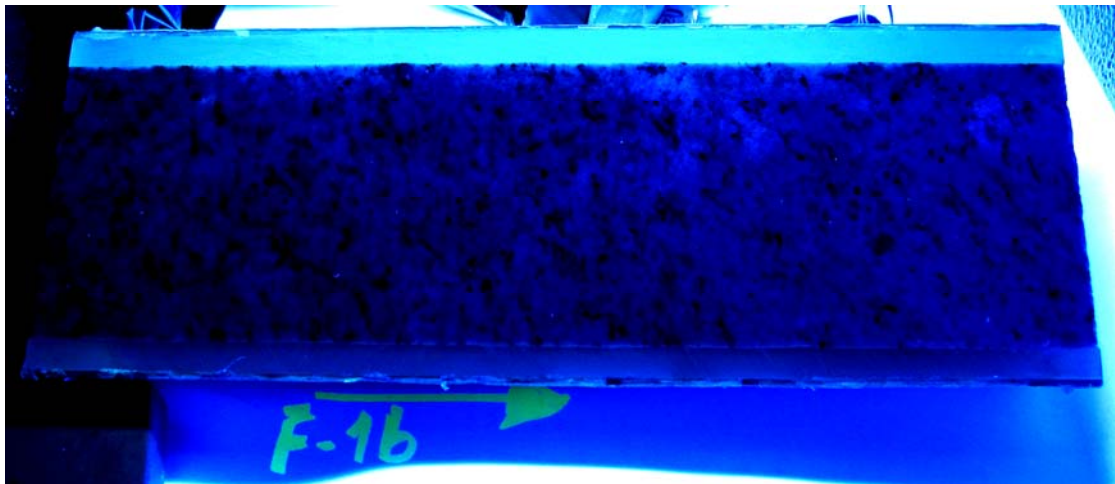


Figura 7.15. Columna de granito, bajo la luz ultravioleta, antes de los ensayos de transporte con los látex fluorescentes.



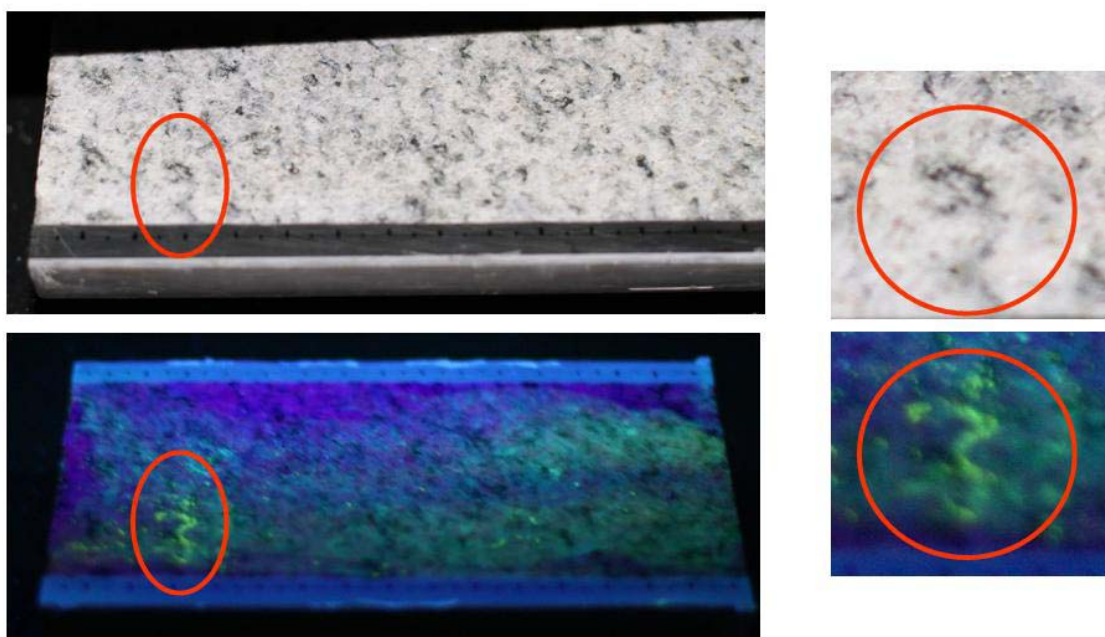


Figura 7.16. Columna de granito, bajo la luz normal (arriba) y ultravioleta (abajo), después de los ensayos de transporte con los látex fluorescentes. A la derecha la ampliación de una micro-fractura.

### **Coloides de bentonita.**

La Figura 7.17 muestra los resultados del análisis post-mortem realizado en la columna donde se habían usado coloides de bentonita. En la inspección visual se observaron regiones de la superficie con presencia dispersa de agua residual con mayor “viscosidad” y no completamente transparente (aspecto lechoso), como se puede apreciar en la Figura 7.17a.

Este material fue retirado, raspando la superficie de la fractura cuidadosamente con una pequeña espátula antes de que se secase completamente el agua. Para verificar si el material retenido estaba compuesto por coloides de bentonita, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 7.17b) y se hicieron análisis mediante EDX (Figura 7.17c). Los resultados de EDX se compararon con los obtenidos en la bentonita FEBEX homoionizada en sodio, preparada en el laboratorio (Figura 7.17d). Los resultados de esta comparación se muestran en la Tabla 7.4.

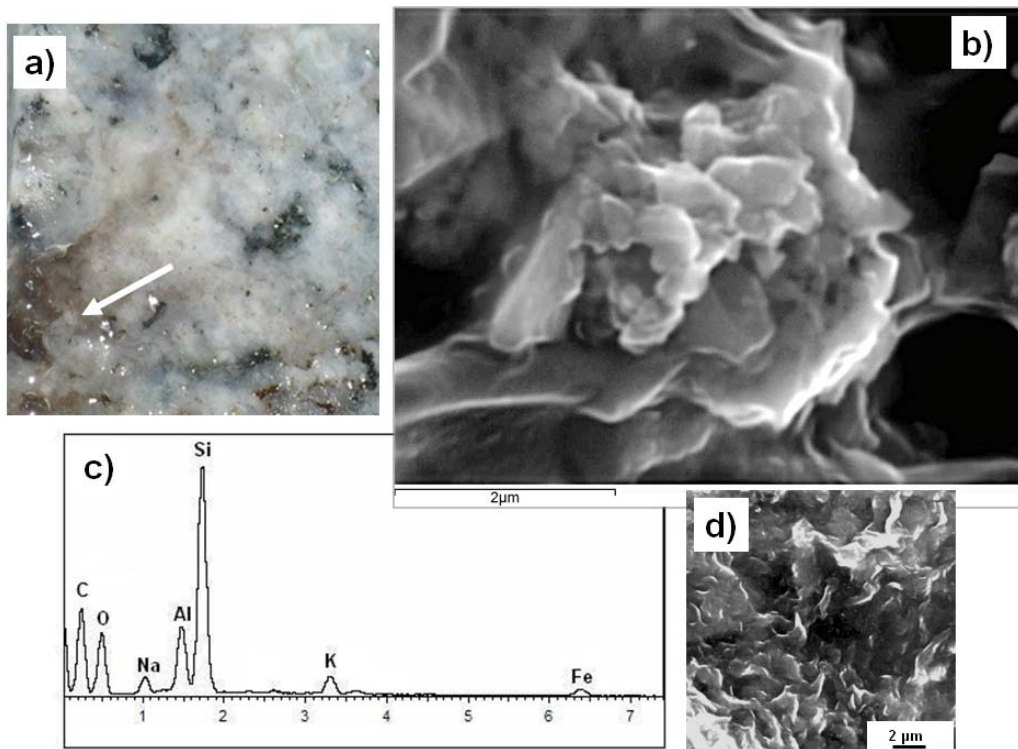


Figura 7. 17. a) Imagen de la superficie de la fractura una vez finalizados los ensayos de transporte con coloides de bentonita; b) imagen SEM del material residual encontrado en la superficie de la fractura; c) Análisis EDX del material; d) Imagen SEM de una bentonita Na-FEBEX.

Tabla 7. 4. Comparación de los análisis EDX realizados: al material extraído de superficie de la fractura y a una bentonita Na-FEBEX preparada en el laboratorio.

Composición %	Material extraído	Na-FEBEX
SiO <sub>2</sub>	63.02	67.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.68	20.03
FeO	4.13	5.52
NaO	4.55	2.68
K <sub>2</sub> O	3.91	0.616

En la Tabla 7.4 se observa que la composición mineralógica del material extraído de la columna, es bastante similar a la que presenta la bentonita FEBEX homoionizada en Na. Estos análisis prueban que, en efecto, en estas regiones se encontraban trazas de los coloides de bentonita efectivamente retenidos en la superficie de la fractura.

## 7.5. Discusión.

La relevancia de los coloides en el transporte de RN radica tanto en la posibilidad que se desplacen más rápido que el RN como soluto, como en la posibilidad de que provoquen una mayor recuperación del RN. En este trabajo se han analizado en detalle los factores que pueden afectar a ambos temas, considerando tanto las características de los coloides como de la fractura.

### **Factores de retardo.**

En todos los ensayos, realizados en un amplio rango de condiciones, se ha observado que el pico de las curvas de los coloides está en una posición parecida a la del trazador conservativo, ó incluso en una posición anticipada ( $R_f < 1$ ), factor que indica una mayor velocidad de los coloides en la fracturas con respecto al agua. El hecho de que los coloides puedan viajar más rápidamente que el agua es una de las principales causas de preocupación en un almacenamiento de residuos radiactivos, ya que los radionucleidos adsorbidos en ellos no sufrirían ningún retardo.

En la literatura, se explica que este comportamiento, característico de los coloides, se debe principalmente a fenómenos de *exclusión* (reducción del volumen de poro en el que pueden viajar las partículas) que sufren las partículas debido a su carga y tamaño (Grindrod 1993; James y Chrysikopoulus, 2003). La carga y el tamaño disminuyen la probabilidad de localización de las partículas en las regiones de *velocidad más baja*, que son las más cercanas a las paredes de la fractura (Reno et al., 2006).

A paridad de carga superficial, debido a que sus coeficientes de difusión son más pequeños, las partículas más grandes serían las que menos probabilidad tienen de acercarse a las paredes de la fractura, con lo que su velocidad media, en la dirección del flujo, sería mayor (cromatografía hidrodinámica) (Ibaraki y Sudicky, 1995; Small et al., 1976).

En los ensayos realizados en este estudio, el efecto de cromatografía

hidrodinámica se ha apreciado claramente sólo en el caso de los coloides de látex (Figura 7.10), en donde el  $R_f$  depende claramente del *tamaño* de los coloides: los coloides más pequeños (30 nm) viajan con una velocidad más parecida a la del agua, mientras que los de tamaño más grande viajan más rápido. Sin embargo, en el caso de los coloides de oro la diferencia de los  $R_f$  en función del tamaño no fue tan clara y las pequeñas variaciones observadas podrían estar dentro del error experimental.

Otro parámetro que parece afectar al  $R_f$  es la velocidad del agua en la fractura. Por ejemplo, en la columna C4 (Tabla 7.2) en el caso de los coloides de látex de 220 nm y de los coloides de bentonita, se observa que, a medida de que aumenta la velocidad del agua, el pico de la curva se desplaza *ligeramente* hacia una posición más cercana a la del pico del trazador conservativo. Sin embargo, en todos los ensayos no se ve muy claramente este efecto.

Por otra parte, analizando todos los datos en conjunto, se ve como el espesor de la fractura puede ser importante en la posición del pico de elución de los coloides.

En la Figura 7.18, se representan los factores de retardo obtenidos para todos los coloides en los ensayos realizados en las columnas C1, C3 y C4 en función de la velocidad del agua en la fractura. Se aprecia que las mayores diferencias en los  $R_f$  se observan entre la columna C4 y las demás, independientemente de las características de los coloides y la velocidad del agua.

El espesor de la fractura ( $b$ ) de la columna C4 es el más pequeño de todas, aproximadamente la mitad, y es en la fractura de menor anchura, donde siempre se observa más exclusión.

Como ya hemos mencionado, el perfil de velocidades en una fractura es parabólico; el gradiente de velocidad existente, da lugar a la que se conoce como dispersión de Taylor. La dispersión de Taylor se define como (James y Chrysikopoulos, 2003; Taylor, 1953):

$$D_{Taylor} = D + \frac{1}{210} \frac{\bar{v}^2 b^2}{D} \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde  $D$  (m<sup>2</sup>/s) es el coeficiente de difusión molecular (Ec.3.6) de una partícula con diámetro  $D_T$  (m),  $\bar{v}^2$  (m/s) es la velocidad promedio en la fractura y  $b$  (m) es la apertura de la fractura.

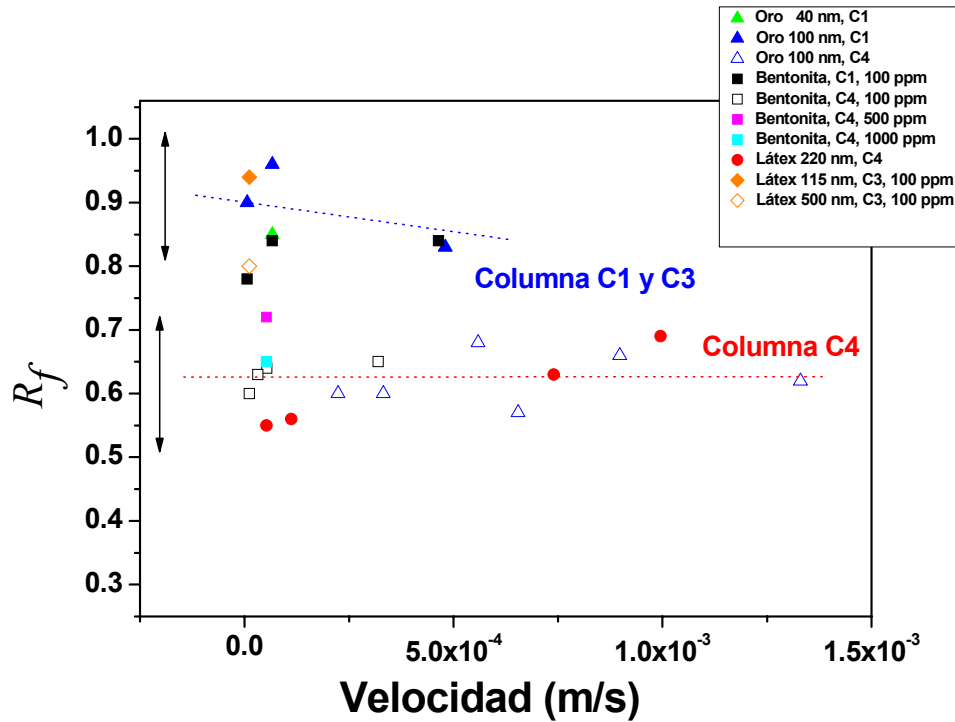


Figura 7.18. Factor de retardo ( $R_f$ ) de los coloides de látex, oro y bentonita en función de la velocidad del agua, en columnas de distinta apertura.

Aunque en un sistema natural habrá que considerar otros parámetros que pueden aumentar la dispersión, por ejemplo heterogeneidades superficiales, rugosidades, y/o presencia de rellenos fisurales (Abdel-Salam y Chrysikopoulos, 1994), se ve claramente en la ecuación Ec.7.1 que la dispersión depende del coeficiente de difusión Browniana de las partículas (inversamente proporcional al tamaño de los coloides), pero también depende de la velocidad del agua y el espesor de la fractura.

Al aumentar la velocidad, se espera que la dispersión sea menos dependiente de la difusión Browniana y que este sea más condicionada por la hidrodinámica del sistema (Abdel-Salam y Chrysikopoulos, 1994). En las fracturas utilizadas en este estudio, se observaría un comportamiento predominantemente difusivo a velocidades inferiores a  $2 \cdot 10^{-9}$  m/s (según el número de Peclet).

Así, la diferencia en la posición del pico de las curvas de elución, en cuanto a mayor o menor adelantamiento respecto al trazador conservativo, también puede deberse a efectos de dispersión hidrodinámica, como defienden diferentes autores (Grindrod *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 2009; Reno *et al.*, 2006; Abdel-Salam y Chrysikopoulos, 1994; James y Chrysikopoulos, 2003).

A medida que aumenta la velocidad, los coloides tienen un comportamiento más parecido al agua (menor adelantamiento), debido al incremento de la dispersión hidrodinámica. Pero el mismo efecto, y de forma más pronunciada lo produce el aumento del espesor de la fractura en las condiciones experimentales.

Los cambios en la velocidad, coeficiente de difusión y apertura de la fractura tendrán, por lo tanto, efectos combinados en la dispersión que se reflejarán en el transporte de coloides.

Para ver los efectos de la dispersión hidrodinámica en nuestros ensayos, la Figura 7.19 muestra los factores de retardo ( $R_f$ ) de las columnas C1 y C4, en función de la dispersión de Taylor.

Aunque en prácticamente todos los sistemas se observa un aumento del  $R_f$  aumentando la dispersión, las mayores diferencias se siguen observando entre los datos de la columna C4 ( $b=0.028$  cm) y los de la C1 ( $b=0.058$  cm), confirmando la importancia del espesor de la fractura en el comportamiento de los coloides en un medio fracturado.

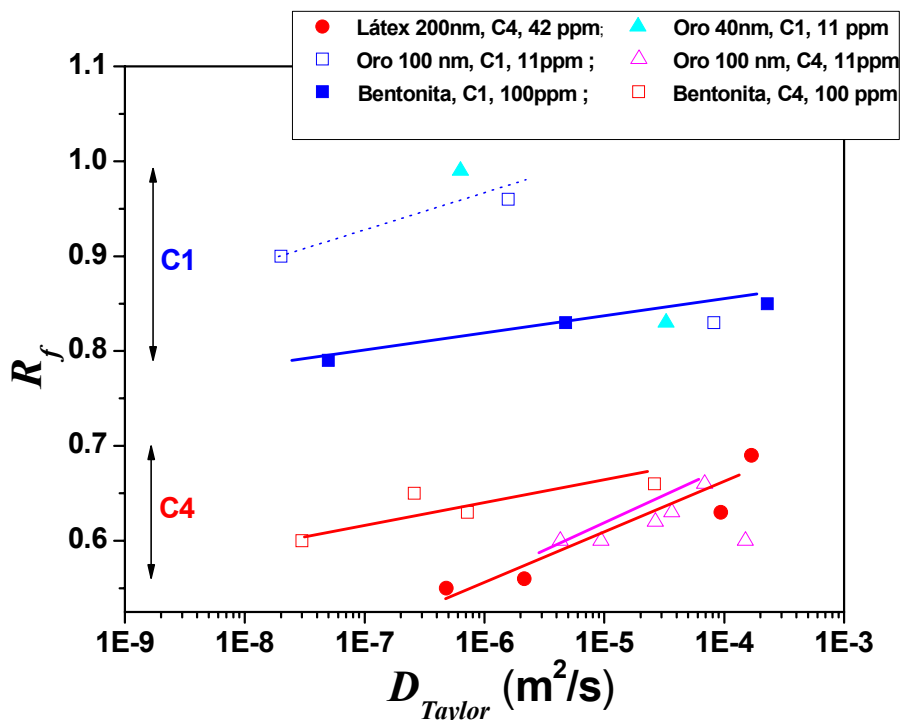


Figura 7.19. Factor de retardo en función de la dispersión de Taylor de los sistemas coloidales estudiados en diferentes columnas.

### Retención de coloides en la fractura

Es evidente, sin embargo, que no sólo es importante la velocidad de las partículas coloidales, sino también la cantidad de coloides que pueden transportarse en la fractura, porque estos determinarían la cantidad de contaminante realmente transportado sin retardo.

Es especialmente resaltable que a bajos flujos de agua se observa retención de coloides aun cuando las condiciones electrostáticas no son favorables a la retención.

La Figura 7.20 muestra la recuperación, de los distintos coloides en función del tiempo de residencia en la fractura. Se ve como, para todas las especies coloidales analizadas (látex, oro y bentonita) de distinto tamaño y en distintas fracturas, el aumento del tiempo de residencia provoca un aumento de la retención de los coloides, a pesar de su carga negativa. Sin embargo, no parece observarse una recuperación muy distinta en las distintas fracturas.

A menor velocidad de agua, mayor es el *tiempo de residencia* ( $t_R$ ) de los coloides en la fractura y mayor es la probabilidad de que los coloides interaccionen con las paredes de la fractura y sean retenidos.

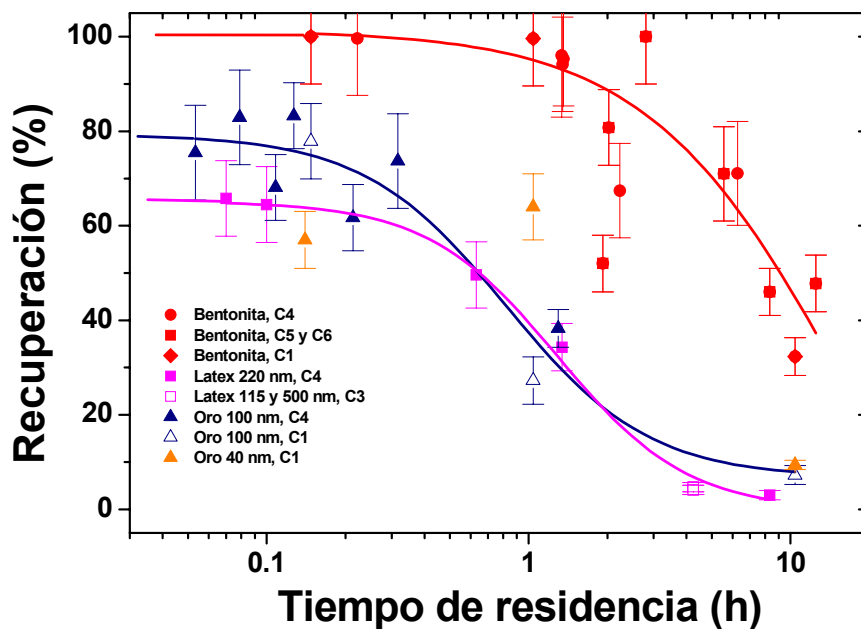


Figura 7.20. Recuperación de coloides de látex, oro y bentonita a diferentes tiempos de residencia.

El *tiempo de residencia* de los coloides en la fractura, es por tanto, uno de los factores más importantes a tener en cuenta para determinar la contribución de los coloides en el transporte de RN. En particular, a la vista de los resultados obtenidos, las bajas velocidades de agua presentes en un repositorio, facilitarían la retención de los coloides en las fracturas.

Hay que señalar que los valores de recuperación para los coloides de bentonita, a paridad de velocidad de agua en la fractura, son siempre superiores a los observados para los sistemas modelo. Para los tiempos de residencia más elevados (~10 h), se tiene una recuperación de un 30-40 % para los coloides de bentonita, pero sólo de un 5-7 % para los coloides de Au y látex.

Este último resultado, no está del todo claro ya que todos los coloides tienen carga negativa (potencial  $\zeta$  entre -35 y -65 mV) y, en principio, se espera que efectos debidos a la carga superficial sean similar en todos los casos. Hay que señalar que aunque los potenciales  $\zeta$  no sean muy distintos, la densidad de carga en una arcilla no es uniforme (Tombácz y Szekeres, 2004) y esto puede hacer diferente su comportamiento. Además, la mayor recuperación observada para los coloides de bentonita podría estar relacionada con la morfología de las partículas. Las partículas de látex y oro son perfectamente esféricas, presentando en teoría un sólo punto de contacto en una superficie plana, mientras que las partículas de bentonita presentan una forma más aplanada con láminas superpuestas debida a su estructura T-O-T (Capítulo 2), que podría aumentar la exposición de las láminas cargadas negativamente a la superficie de la fractura y aumentar el efecto de repulsión electrostática, reduciendo la retención en el medio.

En la Figura 7.20, no se observa tampoco una especial dependencia de la recuperación con el *tamaño de los coloides*. Por ejemplo: los coloides de oro más pequeños tienen menor recuperación a flujos bajos, pero ligeramente más elevada a flujos más altos.

Sin embargo, con coloides de látex vimos bastante claramente a un flujo fijo ( $t_R = 3.85$  h) que la recuperación disminuía al aumentar el tamaño de los coloides. Este resultado no es fácilmente explicable ya que, en teoría, las partículas más pequeñas poseen un coeficiente de difusión más elevado (Ec.7.1) con lo que tienen mayor probabilidad de entrar en contacto con las paredes de la fractura e interaccionar con ella y por lo tanto mayor probabilidad retenerse en la superficie de la roca. Además en un medio poroso las partículas más pequeñas tienen también más probabilidad de entrar en los poros de la matriz de la roca y difundir, *desapareciendo* del fluido. No



obstante, en nuestro sistema, la difusión de los coloides en el granito es un proceso muy improbable (Alonso *et al.*, 2007) y, por lo tanto, no podría ser responsable de la filtración, ni siquiera de las partículas más pequeñas.

Zvikelsky y Weisbrod (2006) estudiaron el efecto del tamaño en la recuperación en una fractura de caliza, precisamente con coloides de látex, desde 20 hasta 1000 nm y observaron una mayor recuperación de los coloides de tamaño mediano (200 nm). Existen muchos estudios para determinar el tamaño más favorable para el transporte de coloides (Chung y Lee, 1994; Baek y Pitt, 1996; Zvikelsky y Weisbrod, 2006), a pesar de ello, no está del todo claro si este tamaño existe o es la combinación de distintos parámetros a condicionar la recuperación final de los coloides, parámetros tanto de las propias partículas (tamaño, carga..) cómo del medio (porosidad de la roca, rugosidad superficial, etc.,...).

Los procesos de filtración dependen también de multitud de factores a la vez, incluyendo la difusión y la sedimentación cuya importancia relativa depende a su vez de los tiempos de residencia (Becker *et al.*, 1999). Mientras, como ya hemos mencionado, el proceso de difusión Browniana es más importante para partículas pequeñas, la sedimentación estará más favorecida en el caso de coloides de mayor tamaño y densidad.

La relación entre la longitud de sedimentación,  $L_s$  (m) (Ec. 7.2), longitud que puede recorrer un coloide antes de sedimentar y la longitud de difusión,  $L_d$  (m) (Ec. 7.3) en función del tiempo, puede dar una idea del proceso que prevalecerá en un determinado sistema. Si la relación entre estas magnitudes es mayor que 1 la sedimentación prevalecerá, mientras que de lo contrario, prevalecerá el proceso difusivo. La longitud de sedimentación de una partícula esférica se define como (Happel y Brenner, 1965):

$$L_s = \left( \frac{1}{18\mu} \right) (\rho_p - \rho_f) g D_T^2 \tau \quad \text{Ec. 7.2}$$

donde  $\mu$  es la viscosidad dinámica (kg/m·s),  $g$  es la gravedad (m/s<sup>2</sup>),  $\rho_p$  y  $\rho_f$  son la densidad del fluido y de la partícula respectivamente y  $\tau$  es el intervalo de tiempo y la longitud de difusión browniana como:

$$L_d = \sqrt{2D\tau} \quad \text{Ec. 7.3}$$

Considerando los distintos tipos de coloides usados en este estudio, aparte del tamaño, estos difieren principalmente en su densidad: 1.05 g/cm<sup>3</sup> para los coloides de látex, 1.05-1.2 g/cm<sup>3</sup> para los coloides de bentonita (Degueldre *et al.*, 2009) y 19.3

g/cm<sup>3</sup> para el oro.

La Figura 7.21 muestra la relación  $L_s / L_d$  para distintos coloides, considerando el rango de tiempos de residencia utilizados en este estudio. En particular, la Figura 7.21a muestra la relación para los coloides de látex de 30, 100, 200 y 500 nm; la Figura 7.21b para los coloides de oro de 40 y 100 nm y la Figura 7.21c la relación para los coloides de bentonita de 200 y 300 nm, que se compara con la de los coloides de látex de 200 nm.

En la Figura 7.21a se observa que, en nuestros ensayos, la sedimentación es un proceso improbable para los coloides de látex. La relación  $L_s/L_d$  es mayor que 1 sólo para los coloides de 500 nm y tiempos de residencia superiores a 9.3 h. Considerando estos cálculos, la elevada retención de las partículas de látex de 115 y 500 nm en la columna C3 ( $t_R=3.85$ ), no debería ser causada por la sedimentación.

Por otra parte, la mayor filtración de partículas de mayor tamaño no puede explicarse por el proceso de difusión Browniana. Una hipótesis que se puede plantear en el caso de las partículas de látex es que existan fenómenos tipo “*ripening*”, que tienen lugar cuando una partícula ya depositada actúa como un colector, favoreciendo la formación de multicapas de coloides en la superficie de la fractura (Camesano *et al.*, 1999).

En la Figura 7.21b, se observa que los coloides de oro de 40 nm, en principio, se verían influenciados por la sedimentación sólo en los tiempos de residencia más elevados, mientras que este proceso sería predominante para los coloides de oro de 100 nm, con tiempos de residencia en la columna superiores a sólo 0.3 h. Esto sí explicaría el comportamiento de recuperación de los coloides en función del tamaño observado, debido a la mayor probabilidad de sedimentación de los coloides más grandes.

En la Figura 7.21c, se compara el comportamiento de los coloides de bentonita suponiendo tamaños medios de 200 y 400 nm, ya que las suspensiones de bentonita no son monodispersas como en el caso de los sistemas modelos. Como se ha comentado anteriormente, el tamaño medio de las partículas de bentonita en aguas poco salinas y alcalinas estaría centrado entre 200 y 300 nm. Los cálculos aproximados, considerando una densidad para los coloides de bentonita de 1.20 g/cm<sup>3</sup>, nos permiten decir que los coloides de bentonita más grandes (400 nm) estarían sujetos a sedimentación en ensayos con tiempos de residencia de más de 2.1 h, mientras que los más pequeños (200 nm) no se verían afectados por la sedimentación, también a los tiempos de residencia más elevados.

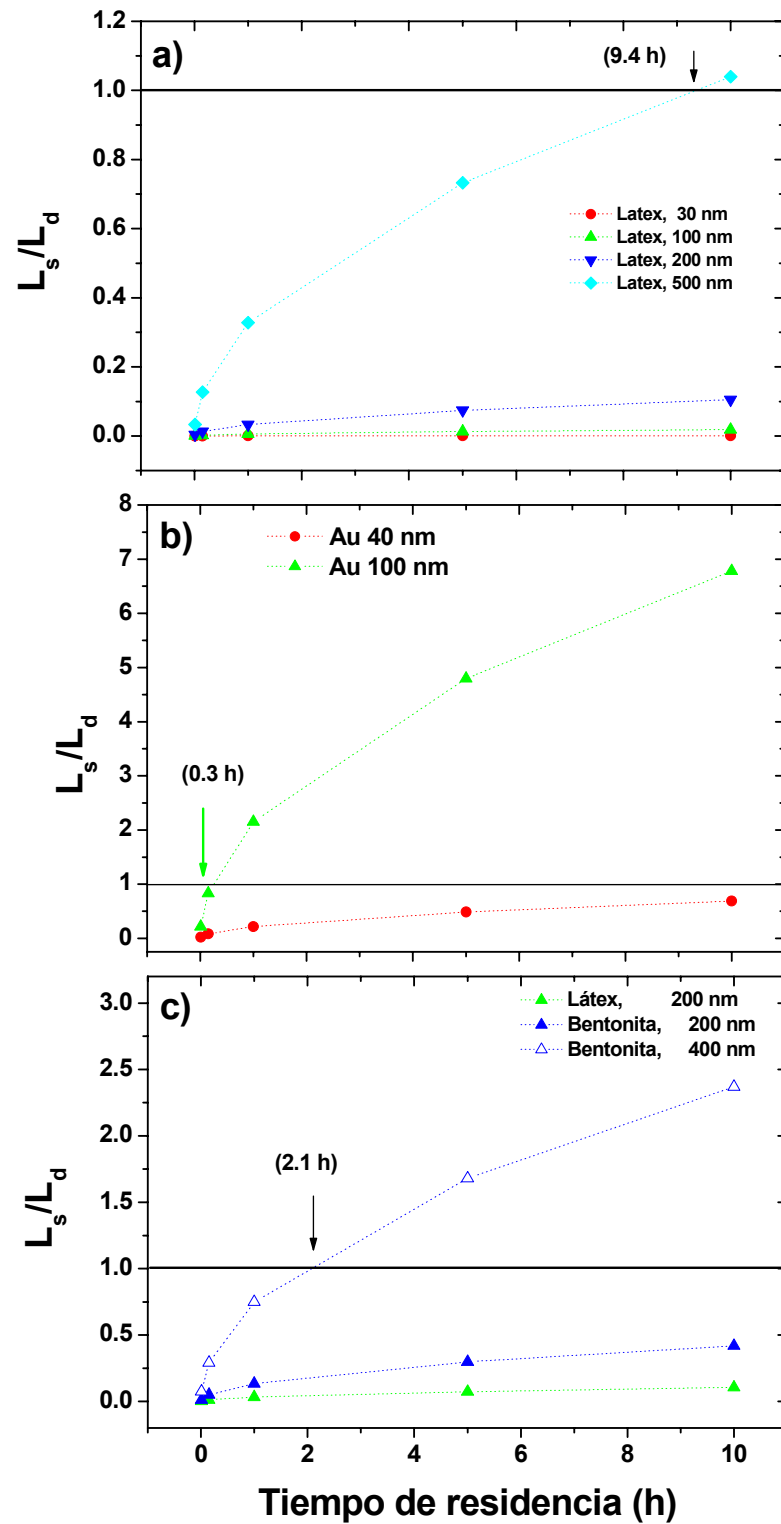


Figura 7.21. Relación entre las longitudes de sedimentación y difusión ( $L_s/L_d$ ) en coloides de distinto tamaño: a) látex; b) oro y c) bentonita.

En nuestros ensayos, como ya se ha mencionado, ha habido pequeñas diferencias en el tamaño medio de las suspensiones iniciales, que podrían ser responsables de la dispersión obtenida en los datos de recuperación (Figura 7.20).

El efecto de la sedimentación para los coloides de bentonita sería obviamente más pronunciado al esperado para coloides de látex del mismo tamaño (por la densidad de las partículas mayor), como se ve en la Figura 7.21c, sin embargo la recuperación de los coloides de bentonita es, en general, superior a la de los látex. Por tanto, esta mayor recuperación de los coloides de bentonita debe estar causada por sus características morfológicas, como se ha comentado anteriormente.

Otro parámetro de estudio, fue la concentración de la suspensión coloidal. En general los resultados no mostraron un efecto importante de la concentración de coloides (látex y bentonita) en la recuperación final. Se espera que a medida que aumenta la concentración de la suspensión, aumente el número de colisiones entre las partículas y la probabilidad de floculación (Elimelech *et al.*, 1995) y esto puede afectar a la velocidad de deposición en la fractura. Sin embargo, en nuestras condiciones experimentales la concentración no afectó a la recuperación de los coloides de forma significativa (Tabla 7.2).

Solo cabe mencionar que si la concentración de los coloides fuese tal que todos los sitios *activos* para la retención de los coloides estuvieran ocupados y ya no existiera *ripening*, se observaría un fenómeno de bloqueo (en inglés, *blocking*) que haría disminuir drásticamente la retención de coloides en el medio.

Finalmente, se vio que la retención de coloides en el medio, como se ha visto abriendo las columnas y examinando las fracturas, no es del todo homogénea y no depende de la existencia de minerales particulares que favorezcan fenómenos de atracción electrostática. Esto es esperable ya que la carga de los coloides y de la roca es la misma. Sin embargo, es importante matizar que la retención puede también depender de la existencia de defectos, bordes de granos, micro fracturas tal como hemos observado en este estudio (Figura 7.16) y como se observó en estudios anteriores realizados por Alonso *et al.* (2009) y Chinju *et al.* (2001).

También Shellemberg y Logan (2002), observaron que la rugosidad a escala molecular y las heterogeneidades (bien estructurales o de carga superficial) pueden representar posibles factores que afectan al depósito de coloides en la superficie de las rocas. Es importante señalar que, debido al tamaño de los coloides, heterogeneidades a nivel “microscópico” como dislocaciones, defectos o bordes de grano son importantes. El depósito de los coloides en una superficie heterogénea

puede ocurrir en estas zonas *activas* aún cuando la roca tiene, en media, unas características no favorables (electrostáticamente) para la deposición de las partículas (Dabros y Van de Ven, 1993).

Una evaluación semi-cuantitativa predice que la rugosidad superficial causa una disminución en la barrera de potencial DLVO entre una partícula esférica y un sitio de la zona *activa*, que se consideraría como un *colector* (Elimelech y O' Melia, 1990). Song *et al.* (1994) desarrollaron una teoría sobre el efecto de la rugosidad en la deposición de los coloides.

Las teorías existentes de filtración son capaces de predecir el comportamiento de los coloides en las condiciones favorables, pero actualmente no son capaces todavía de describir satisfactoriamente el comportamiento en condiciones no favorables.

## 7.6. Resumen y Conclusiones del Capítulo.

En los estudios de transporte de coloides en un medio fracturado, se analizaron tres tipos de sistemas coloidales: látex, oro y bentonita. Se utilizaron diferentes columnas de granito previamente caracterizadas y se estudiaron los efectos de la velocidad del agua, del tamaño de las partículas y de la concentración de la suspensión.

Los resultados han demostrado que todos los coloides viajan a mayor o igual velocidad que el agua y que existen diferentes parámetros que pueden interferir en la velocidad de su transporte en la fractura, en particular: su tamaño, la velocidad del agua, la apertura de la fractura y la dispersión hidrodinámica.

Sin embargo, no siempre todos los coloides son móviles en la fractura. Al disminuir la velocidad del agua (o aumentar el tiempo de residencia en la fractura), aumenta de forma significativa la cantidad de partículas que se retienen y eso es de especial interés ya que la interacción electrostática en las condiciones experimentales valoradas no está favorecida ya que, tanto los coloides como la superficie de la roca, están cargados negativamente.

A paridad de tiempos de residencia, la retención de los coloides de bentonita es menor que la observada para los sistemas coloidales modelo de látex y oro, posiblemente debido a la diferente naturaleza y morfología de las partículas.

Entre otros, los factores que más pueden afectar la retención en nuestro sistema son el movimiento Browniano y la sedimentación, que dependen del tamaño

de las partículas y de su densidad. Se ha analizado la importancia relativa de estos procesos en función del tiempo de residencia en la fractura para todos los coloides estudiados.

En el análisis post-mortem de las fracturas se ha observado también que la filtración de los coloides ocurre principalmente en zonas de la superficie del granito con defectos, micro-fracturas o discontinuidades de otro tipo. La retención podría incrementarse al aumentar la rugosidad de la superficie o con la presencia de otras heterogeneidades, como por ejemplo en rellenos fisurales.

En el caso real de un almacenamiento de residuos radiactivos, donde se esperan velocidades de agua muy bajas y fracturas naturales, se espera una filtración importante de los coloides de bentonita. Sólo las fracturas conductivas con velocidades de agua superiores a  $5 \cdot 10^{-5}$  m/s podrían transportar sin atenuación los coloides eventualmente formados desde la barrera de bentonita.

## 7.7. Bibliografía.

- Abdel-Salam, A., Chrysikopoulos, C.V., 1994. Analytical solutions for one-dimensional colloid transport in saturated fractures. *Advances in Water Resources*. 283-296.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Rigato, V., 2007. Bentonite colloid diffusion through the host rock of a deep geological repository. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 32, 469-476.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Ceccato, D., Albarran, N., García-Gutiérrez, M., Lopez-Torrubia, T., Rigato, V., 2009. Quantification of Au nanoparticles retention on a heterogeneous rock surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 347, 230-238.
- Baek, I., Pitt, W.W., 1996. Colloid-facilitated radionuclide transport in fractured porous rock. *Waste Management*. 16, 313-325.
- Becker, M.W., Reimus, P. W., Vilks, P., 1999. Transport and attenuation of carboxylate-modified latex microspheres in fracture rock laboratory and field test. *Ground Water*. 37, 387-395.
- Camesano, T.A., Unice, K.M., Logan, B.E., 1999. Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 160, 291-308.
- Deguelldre, C., Aeberharda, P., Kunze, P., Bessho, K., 2009. Colloid generation/elimination dynamic processes:Toward a pseudo-equilibrium?. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 337,117-126.
- Chinju, H., Kuno, Y., Nagasaki, S., Tanaka, S., 2001. Deposition behaviour of polystyrene latex particles on solid surfaces during migration through an artificial fracture in a granite rock

- sample. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 28, 439-443.
- Chung, J.Y., Lee, K.J., 1992. Analysis of colloid transport and colloidal size effect using filtration theory. *Annal Nuclear Energy*. 19, 145-153.
- Dabros, T., Van de Ven, T.G M., 1993. Particle deposition on partially coated surfaces. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 75, 95-104.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R., 1995. *Particle Deposition & Aggregation, Measuring, Modelling and Simulation*, Butterworth-Heinemann, Woburn.
- Elimelech, M., O'Melia, C.R., 1990. Effect of particle size on collision Efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers. *Langmuir*. 1153-1163.
- Ge, S., 1998. Estimation of groundwater velocity in localized fracture zones from well temperature profiles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 84, 93-101.
- Grindrod, P., 1993. The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock. *Journal of Contaminant Hydrology*. 13, 167-181.
- Grindrod, P., Edwards, M.S., Higgo, J.J.W., Williams, G.M., 1996. Analysis of colloid and tracer breakthrough curves. *Journal of Contaminant Hydrology*. 21, 243-253.
- Happel, J., Brenner, H., 1965. *Low Reynolds Number Hydrodynamic*, Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.
- Ibaraki, M., Sudicky, E.A., 1995. Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resources Research*. 3, 2945-2960.
- James, S.C., Chrysikopoulos, C.V., 2003. Effective velocity and effective dispersion coefficient for finite-sized particles flowing in a uniform fracture. *Journal of Colloid and Interface Science*. 263, 288-295.
- Kuno, Y., Sasamoto, H., 2009. Migration behaviour of bentonite colloids through a fracture rock. *Material and Research Society Proceeding*. Vol.1124-Q07-14.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., Mingarro, M., 2008. Role of colloids on the migration of europium and plutonium in a granite fracture. *Applied Geochemistry*. 23, 1484-1497.
- Novakowski, K., Bickerton, G., Lapcevic, P., Voralek, J., Ross, N., 2006. Measurements of groundwater velocity in discrete rock fractures. *Journal of Contaminant Hydrology*. 82, 44-60.
- Reno, M.D., James, S.C., Altman, S.J., 2006. Colloid dispersion in a uniform-aperture fracture. *Journal of Colloid and Interface Science*. 300, 383-390.
- Schäfer, T., Geckeis, H., Bouby, M., Fanghänel, T., 2004. U, Th, Eu and colloid mobility in a granite fracture under near-natural flow conditions. *Radiochimica Acta*. 92, 731-737.
- Shellenberger, K., Logan, B.E., 2002. Effect of Molecular Scale Roughness of Glass Beads on Colloidal and Bacterial Deposition. *Environmental Science and Technology*. 36, 184-189.
- Small, H., Saunders, F.L., Solc, J., 1976. *Hydrodynamic Chromatography: a new approach to*

- particle size analysis. *Advance in Colloid and Interface Science*. 6, 237-266.
- Song, L., Johnson, P.R., Elimelech, M., 1994. Kinetics of Colloid Deposition onto Heterogeneously Charged Surfaces in Porous Media. *Environmental Science and Technology*. 28, 1164-1171.
- Taylor, G.I., 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings Royal Society of London, Series A*, 219: 186-203.
- Tombácz, E., Szekeres M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*. 27, 75-94.
- Vilks, P., Miller, N.H., Vorauer, A., 2008. Laboratory bentonite colloid migration experiments to support the Äspö Colloid Project. *Physics and Chemistry of the Earth*. 33, 1035-1041.
- Vilks, P., Bachinski, D.B., 1996. Colloid and suspended particle migration experiments in a granite fracture. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2, 269-279.
- Zheng, Q., Dickson, S.E., Guo, Y., 2009. Differential transport and dispersion of colloids relative to solutes in single fractures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339: 140-151.
- Zvikelsky, O., Weisbrod, N., 2006. Impact of particle size on colloid transport in discrete fracture. *Water Resources Research*. 42, W12S08. pp. 12.



## Capítulo 8

---

# Generación de Coloides en Condiciones Reales - Experimento *in-situ* : Resultados

### 8.1. Introducción.

Los ensayos de generación de coloides realizados en el laboratorio (Capítulo 6) han permitido analizar en detalle los procesos más importantes que afectan a la formación de partículas coloidales desde una fuente de bentonita compactada y confinada.

El objetivo último de los estudios realizados, es aplicar el conocimiento obtenido en el laboratorio al caso real de un almacenamiento de residuos radiactivos y, por lo tanto, estudiar la generación de coloides en el único ensayo a *escala real* que simula un AGP en granito, ha sido una oportunidad óptima.

Como se ha explicado en el Capítulo 1, este ensayo a escala real está localizado en la galería FEBEX en el GTS (Suiza), y se encuentra en funcionamiento desde 1996 (Huertas *et al.*, 2000). Hasta el año 2004, el ensayo había servido para monitorizar el comportamiento termo-hidromecánico de la bentonita compactada en condiciones de calentamiento e hidratación. Al empezar el proyecto FUNMIG (Buckau *et al.*, 2008), se propuso como nuevo objetivo el análisis de los efectos químicos producidos por la presencia de bentonita en las aguas del granito, y esto incluía la posible generación de coloides de bentonita (Capítulo 1).

Desde el inicio del proyecto FEBEX existían diferentes sondeos radiales para la monitorización hidro-geoquímica de las aguas del entorno, en el túnel. En el año 2005

los sondeos FUN 1 y FUN 2 fueron perforados muy próximos a la barrera de bentonita, aproximadamente a 20 y 60 cm de distancia, respectivamente, específicamente para abordar los nuevos retos. El sondeo FUN 3 fue excavado para dar soporte a la campaña de prospección geofísica de los sondeos FUN 1 y FUN 2. Más detalles sobre los sondeos estudiados y su localización en el túnel se encuentran en el Capítulo 1.

Las aguas provenientes de distintos tramos de los nuevos sondeos, así como de algunos sondeos radiales seleccionados, han sido muestreadas y analizadas durante los últimos 4 años para conocer las características de estas aguas y su evolución (Buil *et al.*, 2008, 2010; Gómez *et al.*, 2007) y también para detectar la presencia de coloides de bentonita, como parte de un trabajo global con el objetivo de evidenciar los procesos geoquímicos que podrían afectar la migración de radionucleidos en la interfaz campo cercano/campo lejano de un AGP (Missana *et al.*, 2008a).

Se hicieron diferentes muestreos de las aguas del túnel (Septiembre 2006, Marzo, Mayo y Septiembre 2007, Abril y Julio 2008, Mayo 2009 y Agosto 2010), con distintos objetivos. En este trabajo se discutirán con más detalles los muestreos de Septiembre 2007 (Sep-07) y Mayo 2009 (May-09). Los detalles de los otros muestreos pueden encontrarse en diferentes informes técnicos (Missana *et al.*, 2007; 2008b).

La información más relevante y de interés para estos estudios, extraída de los muestreos anteriores al de Septiembre 2007 fue la siguiente:

1. En el agua de los sondeos nuevos (FUN 1 y FUN 2) se observaba una cantidad de partículas mayor a la presente en las aguas de Grimsel de referencia (hasta 80 veces más).
2. Después de filtrar las aguas con filtros de 0.45  $\mu\text{m}$ , disminuía la cantidad de partículas aunque, en muchos sondeos, se seguía observando una cantidad de coloides superior a la presente en las aguas de Grimsel de referencia.
3. Las muestras del sondeo FUN 1 y FUN 3 presentaban, en general, una cantidad de coloides superior a la presente en el sondeo FUN 2 o en los antiguos radiales.
4. Se podían diferenciar, en distintos sondeos, coloides de distintas características (tamaño y polidispersividad) aunque, de un muestreo a otro, la reproducibilidad de las medidas no era muy buena, sobre todo con respecto a la concentración de coloides.

5. No se observaba una relación clara entre elementos indicadores de la presencia de bentonita (Al y Fe) y la concentración de coloides presentes.

6. En las muestras sin filtrar se encontraban metales (Zn, Ni, W, Cu, Pb..) en cantidades anormalmente altas. La cantidad de estos metales, en muchos casos, disminuía significativamente después de filtrar o centrifugar las muestras.

Estos resultados indicaban que la reciente excavación de los sondeos había producido diferentes artefactos que dificultaban el estudio de la generación de coloides y que, por lo tanto, debían analizarse con cuidado todas las poblaciones coloidales presentes y evaluar su procedencia. Para la caracterización de los coloides se necesitó combinar diferentes técnicas: se realizaron medidas de turbidez *in-situ* y en laboratorio; para la determinación de la concentración y el tamaño y se utilizaron PCS y LIBD; para el análisis de la carga superficial se utilizó la electroforesis, para el análisis de la microestructura se usaron técnicas de microscopía electrónica (principalmente SEM y FESEM) y para el análisis de la composición de las partículas se utilizaron EDX e ICP-MS.

En este Capítulo, se describirán los resultados de dos muestreos *in-situ*, incluyendo la descripción de los mayores problemas experimentales encontrados para la detección y cuantificación de las partículas de bentonita. Finalmente se discutirán los resultados obtenidos (hasta Mayo de 2009) y se evaluarán sobre la base de los resultados experimentales a escala de laboratorio.

### 8.2. Características de las muestras tomadas *in-situ* en el GTS.

En los muestreos Sep-07 y May-09 se analizaron las aguas de los sondeos FUN 1, FUN 2 y FUN 3, de algunos radiales seleccionados y de diferentes aguas representativas del GTS, no “perturbadas” por la presencia de bentonita, que se denominarán aguas de Grimsel de referencia o GW. Por ejemplo, se consideró como agua de referencia, el agua procedente del sondeo BOADUS, que se encuentra en una zona exterior al túnel FEBEX. Posteriormente, se consideró como agua de referencia del túnel FEBEX, el agua del sondeo SJ5-3 que, como se puede apreciar en la Figura 1.7, se encuentra bastante alejado de la bentonita.

En el muestreo Sep-07, se recogieron tres muestras distintas, una se utilizó para las medidas de concentración de coloides (PCS y LIBD) y las otras para los análisis químicos. A partir del muestreo de May-09, se empleó una nueva metodología

para tratar de elucidar problemas observados en el pasado, relacionados con la presencia de artefactos experimentales, y que se comenta a continuación.

Durante la experimentación *in-situ*, se observó que algunos de los parámetros como la conductividad, y, sobre todo, la turbidez variaban con el tiempo en todos los sondeos, y que tendían a estabilizarse después de cierto volumen eluído que era ligeramente distinto en cada sondeo. Recordamos, que una mayor/menor turbidez corresponde a una mayor/menor concentración de partículas sólidas, de distinta naturaleza, en suspensión.

Los primeros mililitros de agua extraídos son siempre los que más partículas tienen debido, muy probablemente, al arrastre de partículas depositadas en los tubos. Hay que considerar que existe un volumen muerto de agua, que se queda estancada en los tubos fuera de los sondeos, no necesariamente representativa del agua del tramo que se ha aislado. Este hecho, podría explicar la poca reproducibilidad obtenida en las medidas de concentración de coloides realizadas anteriormente.

Como ejemplo de lo expuesto, se muestra en la Figura 8.1 la evolución de la turbidez (izquierda) y la conductividad (derecha) de las muestras FUN2-1 y SJ5-3 en función del volumen eluído.

Como se ve en la Figura 8.1, la turbidez y la conductividad de ambas aguas decrecen de forma importante con el volumen eluído; la mayor turbidez inicial indica una mayor “contaminación” por partículas en las primeras muestras. Al final se acaba en valores de turbidez prácticamente nulos y valores de conductividad constantes ( $< 70 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Está claro, por estas medidas, que los primeros 300 mL de agua extraídos no deberían usarse para el análisis de coloides ya que la turbidez no presenta un valor estable.

En el caso concreto de la muestra SJ5-3, y también de otros radiales, la turbidez inicial se relacionó con la presencia de partículas de hierro, producidas por la corrosión de las válvulas metálicas externas de toma de muestra (Figura 8.2), que se eliminan rápidamente al dejar fluir el agua.

Las medidas de PCS, tomadas en varias fracciones, confirmaron además que en la zona de turbidez nula, la concentración de coloides en el agua del SJ5-3 es igual, o incluso menor, a la del agua de Grimsel de referencia (GW). Por esta razón, se consideró oportuno utilizar también el agua del sondeo SJ5-3, en condiciones de turbidez nula, como agua de referencia representativa del túnel FEBEX.

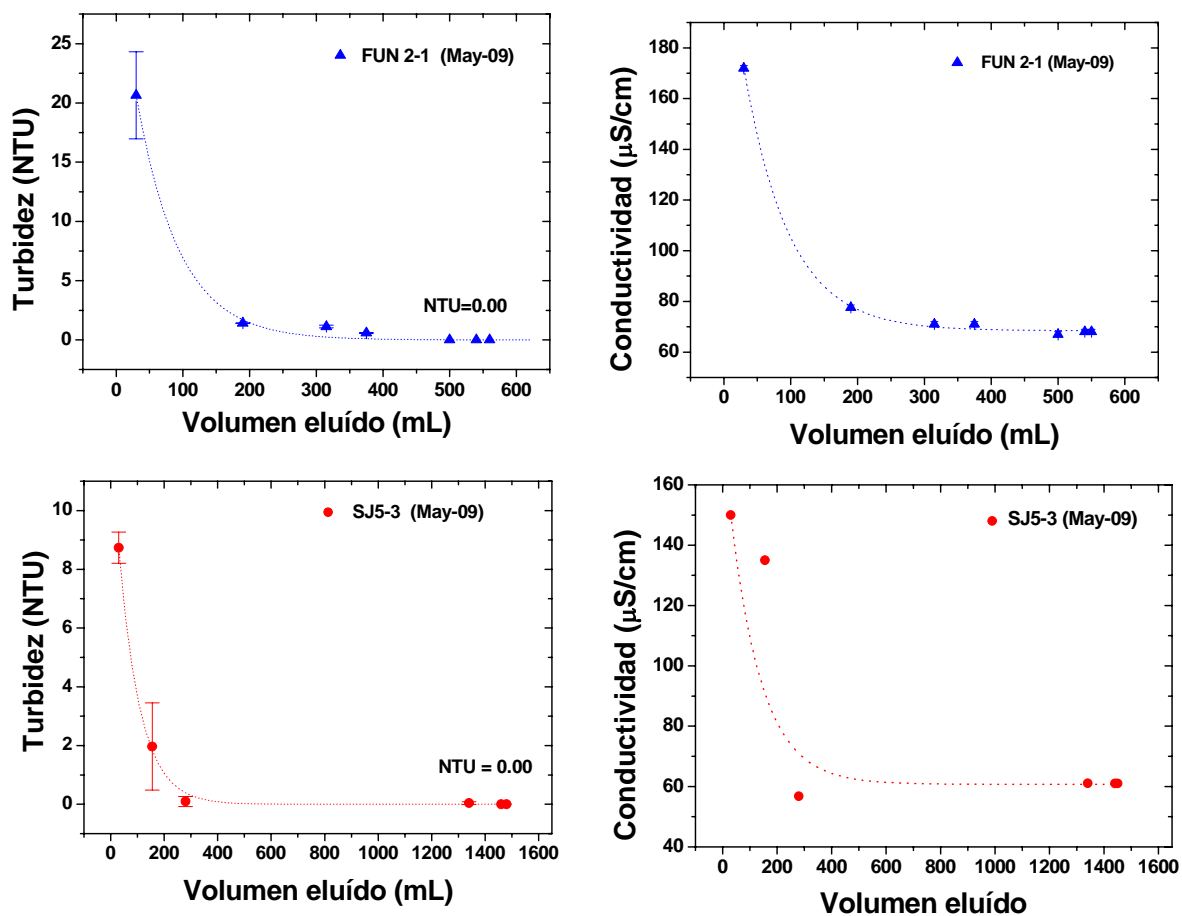


Figura 8.1. Evolución de la turbidez (izquierda) y la conductividad (derecha) de las aguas de los sondeos FUN2-1 y SJ5-3 en función del volumen eluido en el muestreo de Mayo 2009.



Figura 8.2. Válvula del sondeo SJ5-3 para la toma de muestra.

En el caso de las muestras de los sondeos FUN 1 y 2 nuevos, las válvulas no presentan ningún tipo de corrosión, así que esta no pudo ser la causa de la “contaminación” inicial observada.

Sin embargo, en mayor o menor medida, esta variación de turbidez se observó en todas las muestras, aunque a veces la turbidez final no fue cero. A partir del muestreo de mayo de 2009, por lo tanto, se decidió considerar válidas para las medidas de concentración de coloides, sólo las muestras de agua en las que la turbidez se encontraba en el estado estacionario.

Los análisis químicos y de PCS en distintas fracciones eluidas en el mismo sondeo, pero con distinta turbidez, ayudaron a entender la naturaleza y el alcance de la “contaminación” en distintos casos.

Con esta premisa, hay que señalar que los muestreos de septiembre 2007 y mayo 2009, no son completamente comparables, ya que los resultados presentados para el muestreo de mayo 2009, se refieren a muestras de agua con turbidez estabilizada mientras que este parámetro no se midió en los muestreos anteriores. A pesar de eso, la información general que se extrae de ambos muestreos es bastante parecida.

En la Tabla 8.1 se presentan las características de pH y conductividad, de las aguas obtenidas en ambos muestreos, medidas en el túnel. Se observa que todas las aguas tienen una conductividad baja y un pH neutro-alcalino. En particular, en el muestreo de Mayo 2009, los valores de pH varían entre 7.5 y 9 aproximadamente. Por otro lado, se observa que las conductividades poseen casi siempre valores menores a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  exceptuando las aguas de los tramos FUN1-2, FUN2-2 y FUN1-4 con conductividad superior (128, 141 y 365  $\mu\text{S}/\text{cm}$  respectivamente).

En el tramo FUN1-4 se observó un claro aumento de la conductividad, y en particular del ión  $\text{Cl}^-$ , con respecto al principio del experimento FEBEX, que indica el efecto de la disolución de las sales de la barrera de arcilla y su difusión en el agua de la fractura (Buil *et al.*, 2010). Las características de la fractura, dique de lamprófido, correspondiente al tramo FUN1-4 (Capítulo 1), facilitan la migración de los iones desde la bentonita hasta el agua del sondeo.

En otros tramos de los sondeos nuevos se observaron sólo ligeros aumentos en la conductividad, lo que parece indicar que están (todavía) poco afectadas por la barrera de bentonita. Más detalles sobre la hidroquímica del túnel FEBEX se pueden encontrar en Buil *et al.* (2010).

Tabla 8. 1. Características de pH y conductividad de las aguas recolectadas en los muestreos Sep-07 y May-09. No determinada= ND.

Sondeo	Muestra	Sep-07		May-09 (*)	
		pH	Conductividad (μS/cm)	pH	Conductividad (μS/cm)
Nuevos	FUN1-1	6.69	136.50	7.85	66.30
	FUN1-2	6.92	129.30	7.54	127.80
	FUN1-3	6.63	125.40	7.69	88.90
	FUN1-4	6.61	178.00	7.61	325.00
	FUN2-1	7.40	142.80	7.77	68.00
	FUN2-2	7.19	112.50	7.61	140.90
	FUN2-3	6.99	107.80	8.13	64.10
	FUN3	9.46	111.00	8.78	60.00
Radiales	SF11-1	7.76	83.00	7.45	61.80
	SF22-2	8.70	86.90	8.95	57.10
Referencia	BOADUS	9.41	104.00	ND	ND
	SJ5-3	ND	ND	8.63	61.10

(\*) Medidas en zona de turbidez estabilizada.

Para lo que concierne el estudio de la generación de coloides de bentonita, de los datos químicos, se concluye principalmente que las características de todas las aguas muestreadas en el GTS, serían favorables a la generación y estabilidad de los coloides.

### 8.3. Análisis de los coloides.

Una vez obtenidas las muestras de los sondeos en el GTS, se llevó a cabo la caracterización de las muestras. Parte de los análisis se realizó en el Institut für Nukleare Entsorgung (INE)-FZK (Alemania) (Sep-07) en coordinación con los laboratorios del CIEMAT.

### 8.3.1. Caracterización de las partículas coloidales.

#### Carga, tamaño y concentración

La caracterización de las muestras naturales requiere la determinación de la carga y tamaño de partícula, sobre todo para evidenciar posibles similitudes con los coloides de bentonita que se pretenden detectar en los análisis *in-situ*. También es muy importante poder estimar la concentración de las partículas de bentonita eventualmente presentes.

Por lo que concierne la carga superficial, sabemos que en las condiciones del agua de Grimsel, los coloides de bentonita presentan un valor de potencial zeta de  $-35 \pm 2$  mV (Capítulo 4).

La Tabla 8.2 muestra los resultados obtenidos en las medidas de potencial  $\zeta$  de las aguas muestreadas en septiembre 2007: todas las aguas muestreadas presentaron un potencial  $\zeta$  negativo con valores entre -10 y -29 mV, lo cual es característico de coloides naturales (óxidos, arcillas,...) a los pH del agua de Grimsel. Estas medidas por tanto no son concluyentes para evidenciar la presencia de coloides de bentonita.

**Tabla 8. 2. Medidas de potencial  $\zeta$  de las aguas recolectadas en el GTS durante el muestreo Sep-07.**

Sondeo	Muestras Sep-07	Potencial $\zeta$ (mV $\pm$ 2)
Nuevos	FUN1-1	-13.44
	FUN1-2	-10.52
	FUN1-3	-22.92
	FUN1-4	-23.10
	FUN2-1	-21.07
	FUN2-2	-11.21
	FUN2-3	-17.55
	FUN3	-23.27
Radiales	SF11-1	-22.69
	SF22-2	-29.13
Referencia	GW	-10.55



Las medidas del tamaño y concentración de los coloides se llevaron a cabo mediante las técnicas PCS y LIBD. En la Tabla 8.3 se presentan las medidas del tamaño hidrodinámico de las partículas obtenidas mediante PCS. Estas mediciones se llevaron a cabo en las muestras sin tratamiento previo y en las mismas muestras filtradas por 0.45 µm para eliminar los efectos de las partículas de mayor tamaño.

Si analizamos los tamaños obtenidos, observamos que antes de filtrar, las poblaciones coloidales tienen una polidispersividad alta, cercana a 1 en muchos casos, indicando la existencia de diferentes tamaños o clases de coloides.

Esta polidispersividad disminuye casi siempre al filtrar las muestras, en algunos casos hasta valores menores de 0.5 evidenciando la presencia de partículas de tamaño entre 100 y 300 nm que, por su tamaño, podrían corresponderse a coloides de bentonita. Recordamos que los coloides de bentonita producidos en el laboratorio, tienen un tamaño medido por PCS entre 200 y 400 nm y suelen presentar una polidispersividad inferior a 0.5.

**Tabla 8.3. Tamaño de partícula determinado mediante PCS, de las muestras recolectadas en Sep-07 y May-09. Polidispersividad= Poli. ; Limite de detección= LD. No determinado= ND. Aguas de referencia= Ref.**

Sondeo	Muestra	Tamaño (nm) medido por PCS Sep-07				Tamaño (nm) medido por PCS May-09			
		Sin filtrar	Poli.	Filtrada 0.45 µm	Poli.	Sin filtrar	Poli.	Filtrada 0.45 µm	Poli.
Nuevos	FUN1-1	647 ± 46	1.00	205 ± 23	0.90	247 ± 17	0.60	177 ± 3	0.40
	FUN1-2	453 ± 45	1.00	86 ± 4	0.30	772 ± 63	0.80	191 ± 36	0.50
	FUN1-3	256 ± 17	0.60	137 ± 10	0.40	626 ± 49	0.90	154 ± 15	0.50
	FUN1-4	649 ± 34	1.00	184 ± 68	0.70	500 ± 27	0.65	300 ± 22	0.70
	FUN2-1	383 ± 25	0.80	136 ± 46	0.60	527 ± 59	1.00	> 1000	1.00
	FUN2-2	350 ± 16	0.60	162 ± 27	0.50	>1000	1.00	309 ±105	1.00
	FUN2-3	>1000	1.00	217± 44	0.90	> 1000	1.00	LD	1.00
	FUN3	156 ± 1	0.20	143 ± 5	0.20	250 ± 21	0.30	202 ± 4	0.21
Radiales	SF11-1	244 ± 34	0.85	100 ± 1	0.36	307 ± 56	0.80	446 ± 49	1.00
	SF22-2	136 ± 24	0.50	LD	1.00	> 1000	1.00	160 ± 6	0.40
Ref.	SJ5-3	ND	ND	ND	ND	> 1000	1.00	LD	1.00

La muestra que presenta un comportamiento diferente es la FUN 3 ya que en ella, aún antes de filtrar, se mide una polidispersividad muy baja (0.2 - 0.3). Esto indica que, en esta muestra, los coloides presentes son en su mayoría de un solo tipo (monodispersos) con un tamaño entre 150 y 200 nm.

Hay que matizar que, en algunos casos, la concentración de partículas es tan baja que el tamaño de los coloides no puede ser medido por PCS de forma fiable, como sucede en el agua de referencia SJ5-3.

Como se ha apreciado en los datos de la Tabla 8.3, las muestras pueden tener varios tipos de coloides, cada uno con una respuesta óptica diferente. Por lo tanto en estas aguas, no es posible determinar directamente por PCS la concentración de partículas (Ledín *et al.*, 1993). Por consiguiente, la concentración medida por PCS se expresará con respecto a la que está presente en las aguas de Grimsel de referencia seleccionadas como  $C/C_{ref}$ .

Se asume que la concentración de partículas es proporcional al número de cuentas medidas, así que la relación de concentraciones equivaldrá a la relación entre, las cuentas medidas en la muestra y las cuentas medidas en el agua de referencia ( $K/K_{ref}$ ) en las mismas condiciones experimentales.

La concentración de coloides medida por PCS se muestra en la Tabla 8.4, donde se presentan los resultados de la intensidad de dispersión (cuentas por segundo, Kcps (K)) de las aguas recolectadas en los muestreos Sep-07 y May-09, sin filtrar y filtradas por 0.45  $\mu\text{m}$ .

Estudios previos acerca de la concentración de coloides en aguas de Grimsel, han estimado que en estas aguas se pueden encontrar entre 150 ppb y 200 ppb de coloides naturales (Degueldre *et al.*, 1989, 1996).

Considerando todos los datos presentados en la Tabla 8.4 y tomando como concentración de referencia,  $C_{ref}$ , el valor *máximo* de concentración propuesto (200 ppb), tendríamos valores máximos de concentración de coloides en el rango de entre 1 y 10 ppm en las muestras sin filtrar y entre 0.2 y 4 ppm en las muestras filtradas.

Aún incluyendo los artefactos, la cantidad de coloides presentes es relativamente pequeña; además, en la mayoría de los casos, la mayor contribución se debe a las partículas de mayor tamaño.

**Tabla 8.4. Medidas de la concentración obtenidas por PCS de las aguas muestreadas en Sep-07 y May-09. Muestra sin filtrar= sf; Muestra filtrada por 0.45  $\mu\text{m}$  = f; Intensidad de dispersión de luz (KCps)=K. No determinada= ND.**

Muestra	Sep-07				May-09			
	$K_{sf}$	$K_f$	$K_{sf} / K_{Ref}$	$K_f / K_{Ref}$	$K_{sf}$	$K_f$	$K_{sf} / K_{Ref}$	$K_f / K_{Ref}$
FUN1-1	94 $\pm$ 13	10 $\pm$ 0.30	6.31	0.97	264 $\pm$ 17	153 $\pm$ 3	29.33	20.40
FUN1-2	338 $\pm$ 33	20 $\pm$ 0.40	22.68	1.94	307 $\pm$ 40	18 $\pm$ 3	33.11	2.40
FUN1-3	208 $\pm$ 17	25 $\pm$ 2	13.96	2.42	75 $\pm$ 8	15 $\pm$ 1	8.33	2.00
FUN1-4	156 $\pm$ 7	13 $\pm$ 5	10.47	1.26	463 $\pm$ 23	102 $\pm$ 3	51.44	13.60
FUN2-1	206 $\pm$ 15	10 $\pm$ 1	13.83	0.97	50 $\pm$ 4	35 $\pm$ 4	5.55	4.67
FUN2-2	612 $\pm$ 13	17 $\pm$ 2	41.10	1.65	46 $\pm$ 7	15 $\pm$ 1	5.11	2.00
FUN2-3	73 $\pm$ 14	12 $\pm$ 1	4.90	1.17	28 $\pm$ 6	9 $\pm$ 1	3.11	1.20
FUN3	401 $\pm$ 10	168 $\pm$ 10	26.91	16.31	218 $\pm$ 16	113 $\pm$ 6	24.22	15.06
SF11-1	150 $\pm$ 16	46 $\pm$ 3	10.06	4.45	102 $\pm$ 17	51 $\pm$ 4	11.33	6.80
SF22-2	25 $\pm$ 2	10 $\pm$ 1	1.68	0.98	25 $\pm$ 5	26 $\pm$ 3	2.77	3.33
SJ5-3	ND	ND	ND	ND	9 $\pm$ 1	7.5 $\pm$ 1	1	1
BOADUS	15 $\pm$ 1	10.3 $\pm$ 1	1	1	ND	ND	ND	ND

En el muestreo Sep-07 las muestras también se midieron mediante LIBD y los resultados de concentración y tamaño de partícula se encuentran en la Tabla 8.5.

El LIBD es especialmente adecuado para trabajar con muestras muy diluidas, como son las aguas graníticas naturales y representa una técnica muy útil en este contexto ya que la medida de tamaño llevadas a cabo con el PCS, a concentraciones de coloides muy bajas, es menos precisa.

El tamaño medio de las partículas medido por LIBD en todas las muestras (150 - 200 nm) es ligeramente menor del que se mide por PCS. Las medidas de PCS están afectadas por la presencia de partículas de mayor tamaño, que “enmascaran” la existencia de las partículas más pequeñas. Sin embargo, el LIBD es más sensible a la presencia de partículas pequeñas en una suspensión polidispersa, así que es de esperarse que las medidas de LIBD den valores de tamaño medio ligeramente inferiores.

Tabla 8.5. Medidas de tamaño de partícula medidas en el muestreo Sep-07 mediante la técnica LIBD.

Sondeo	Muestra	Tamaño (nm)	Concentración (ppm)
Nuevos	FUN1-1	145 ± 19	0.21 ± 0.06
	FUN1-2	180 ± 7	0.29 ± 0.02
	FUN1-3	145 ± 1	0.21 ± 0.00
	FUN1-4	194 ± 25	0.51 ± 0.12
	FUN2-1	181 ± 20	0.19 ± 0.04
	FUN2-2	147 ± 15	0.05 ± 0.02
	FUN2-3	140 ± 8	0.23 ± 0.01
	FUN3	186 ± 106	0.95 ± 0.20
Radiales	SF11-1	150 ± 14	0.51 ± 0.05
	SF22-2	115 ± 6	0.14 ± 0.02
Referencia	GW	142 ± 8	0.12 ± 0.01

Las medidas de concentración de partículas coloidales, se hicieron basándose en una calibración con suspensiones monodispersas de látex (Capítulo 3) y dieron lugar a estimaciones de la cantidad de coloides presentes en los diferentes sondeos, sensiblemente inferiores a las obtenidas por PCS. La concentración de coloides en el agua de referencia determinada por LIBD también sería más baja, 120 ppb (Tabla 8.5), casi la mitad del valor usado para las estimaciones de concentración con el PCS (200 ppb).

### **Elementos traza y otros análisis químicos.**

En muestreos anteriores, como ya se ha comentado en la Introducción, se había observado la presencia de posibles artefactos como, por ejemplo, partículas de roca o también metales pesados provenientes de la excavación de los sondeos. Las concentraciones de partículas medidas por PCS o LIBD, incluirán por lo tanto todos los

coloides presentes: los coloides naturales, cómo los posible coloides de bentonita y también otras partículas “contaminantes”.

Establecer la posible contribución de coloides de bentonita, no es sencillo. Se ha comentado en el Capítulo 3 (sección 3.7) que una de las formas para determinar la concentración de coloides de bentonita, utilizada ampliamente en los ensayos de laboratorio, es el análisis de elementos traza como el Al y el Fe.

Así que se determinó la concentración de estos elementos mediante ICP-MS en las aguas sin filtrar de los muestreos de Sep-07 y May-09. También, vista la posible contaminación con metales pesados, se han analizado particularmente el Zn y el Ni, que en los muestreos anteriores habían aparecido en concentraciones muy elevadas. Otros metales, que también habían aparecido en los últimos muestreos, en concentraciones superiores a las esperadas en estas aguas son Cr, Pb, Cu, W, pero no se han considerado en esta memoria. Finalmente, también se analizó la presencia de carbón orgánico total (TOC).

En la Tabla 8.6 se muestran las concentraciones de Ni y Zn: se observa un aporte significativo de estos elementos Ni y el Zn en bastantes muestras, con valores de más de 4 ppm para el Ni (FUN 2-2) y de 1.5 ppm para Zn en el FUN3.

Buil *et al.* (2005) analizaron las aguas de todos los sondeos radiales, después de la instalación del ensayo FEBEX y observaron valores medios de 500 ppb para el Zn y de sólo 5 ppb para el Ni. Asimismo, las concentraciones de dichos elementos en una bentonita serían 20 mg/kg para el Ni y 65 mg/kg para el Zn (Huertas *et al.*, 2000), con lo que es muy improbable que las elevadas cantidades observadas en algunos sondeos se deban a la presencia de la bentonita.

Missana *et al.* (2007) observó que, en muchos casos, filtrando la muestras por 0.1  $\mu\text{m}$ , la concentración de metales disminuía sustancialmente. Por ejemplo, en la muestra FUN 3 sin filtrar, había 1092 ppb de Zn y después de filtrar tan solo 38 ppb.

Concentraciones de metales, en forma coloidal, cercanas a 1 ppm podrían detectarse en las medidas de PCS y LIBD y podrían representar el principal aporte de material coloidal observado en alguno de los sondeos.

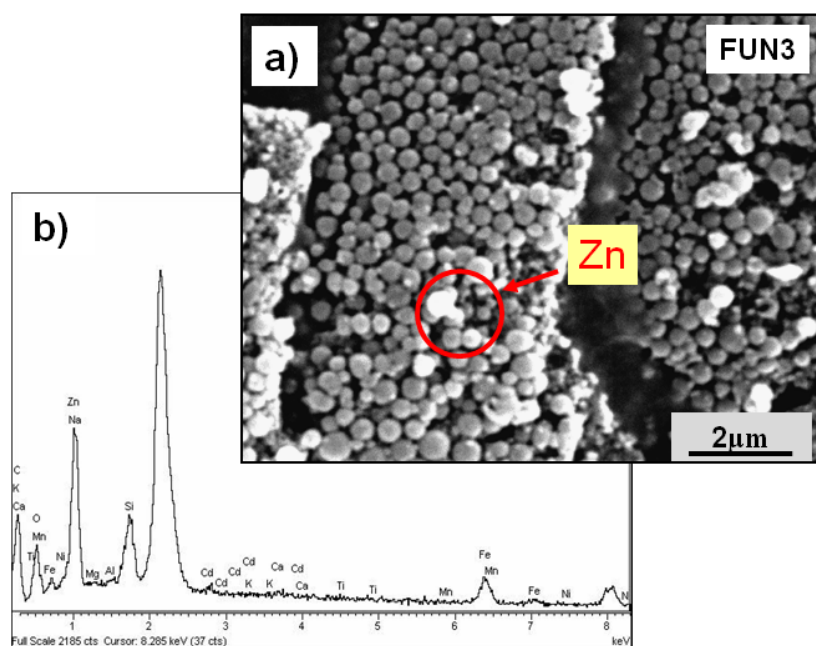
Tabla 8.6. Concentración de elementos traza determinada por ICP-MS, en las aguas recolectadas en el GTS en los muestreos Sep-07 y May-09. Límite de detección= LD.

Sondeo	Muestra	Sep-07		May-09	
		Ni (ppb)	Zn (ppb)	Ni (ppb)	Zn (ppb)
Nuevos	FUN1-1	89.65	52.32	149.5	122.1
	FUN1-2	1925	447	2117	916
	FUN1-3	724	76.62	1026	124.3
	FUN1-4	33.40	30.80	98.62	27.71
	FUN2-1	876	441	142.5	35.18
	FUN2-2	623	22.80	4411	757.4
	FUN2-3	41.77	87.59	806	12.30
	FUN3	1.36	450.2	0.96	1500
Radiales	SF22-2	0.36	59.98	ND	ND
	SF11-1	1.41	141	ND	ND
Referencia	SJ5-3	ND	ND	< 0.05	19.33
	GW	1.13	169	ND	ND

Así que, en el muestreo de septiembre 2007 se hizo un análisis de microscopía de la muestra FUN 3, para observar el alcance de la contaminación por metales en este sondeo. La Figura 8.1 muestra los análisis SEM/EDX realizados a la muestra FUN3. El análisis mediante EDX realizado en la zona indicó claramente la presencia de Zn.

Además, la imagen indica que este metal está presente en forma coloidal: se observan un gran número de partículas de tamaño menor a 300 nm, de acuerdo a lo que se había medido por PCS y LIBD.

Estas partículas, podrían haberse desprendido de la punta de perforación usada en la excavación, pero también cabe la posibilidad de que provengan de agentes lubricantes usados para perforar.



**Figura 8.1. a) Imagen SEM y b) análisis EDX del sólido obtenido ultra-centrifugando la muestra FUN3 recolectada en el muestreo en Sep-07.**

Otro elemento que aportó información interesante fue el análisis de la materia orgánica (TOC). La materia orgánica presente en solución puede estabilizar partículas coloidales o ser en sí misma coloidal, así que puede ser un elemento relevante en este estudio.

La Tabla 8.7 presenta los resultados obtenidos en los dos muestreos de Sep-07 y May-09. En esta tabla se aprecia que los valores de TOC determinados en los sondeos FUN1 y FUN2 son muy elevados, con respecto a la cantidad de TOC que se espera en un agua granítica, cuyos valores se encuentran entre 0.5 y 1 ppm (Degueldre *et al.*, 1989, 1996; Nilsson y Degueldre, 2007; Turrero, 2002). El agua de referencia del túnel FEBEX del sondeo SJ5-3 tiene un valor de TOC de aproximadamente 1 ppm.

La elevada cantidad de TOC encontrada en algunas aguas muestreadas es una ulterior confirmación de que, en el momento de la excavación, se han introducido una serie de artefactos que han interferido en los análisis. En particular, parece confirmarse la utilización de grasa como agente lubricante durante la perforación de los sondeos. De todas formas, en la mayoría de los casos, la tendencia indica que los sondeos se van limpiando con el tiempo.

Tabla 8.7. Concentración de TOC (valores máximos) medida en los muestreos realizados en Septiembre 07 y Mayo 09. No determinado=ND.

Sondeo	Muestra	Sep-07 (TOC $\pm$ 0.01) ppm	May-09 (TOC $\pm$ 0.01) ppm
Nuevos	FUN1-1	84.91	70.16
	FUN1-2	358.56	378.10
	FUN1-3	211.45	152.10
	FUN1-4	120.43	172.40
	FUN2-1	308.00	91.78
	FUN2-2	243.60	120.20
	FUN2-3	181.92	17.01
	FUN3	7.83	0.98
Radiales	SF11-1	11.41	ND
	SF22-2	3.85	ND
Referencia	BOADUS	ND	ND
	SJ5-3	ND	1.07

Finalmente, analizamos los datos de aluminio presente en las muestras, como posible indicador de la presencia de coloides de bentonita (Tabla 8.8). Se observa, en general, que para las aguas recolectadas en los dos muestreos, la concentración de aluminio es muy baja. Teniendo en cuenta que el valor medio de Al presente en las aguas de Grimsel de referencia no es superior a 10 - 15 ppb, cantidades superiores del elemento podrían indicar la presencia de coloides de bentonita.

Utilizando las curvas de calibración concentración de Al en función de la concentración de coloides de bentonita (Figura 3.12), y suponiendo que todo el aluminio proviene de los coloides de bentonita, estimamos las concentraciones de coloides de bentonita máximas, mostradas también en la Tabla 8.8. Los cálculos basados en el contenido de Al, representan el límite superior de la posible concentración de partículas de bentonita en el agua, ya que podrían existir otras fuentes de Al en el sistema.



En la Tabla 8.8 se observa que la posible concentración de coloides de bentonita sería bastante pequeña, no superior a los 500 ppb en la mayoría de los sondeos. El valor de concentración de aluminio encontrado en el sondeo FUN 3 en el muestreo septiembre 2007 (73.58 ppb) no se había presentado antes y no se ha vuelto a repetir en ningún muestreo posterior, pudiéndose considerar una anomalía.

Estos resultados indican que, al día de hoy, no hay concentraciones apreciables de coloides de bentonita en las aguas muestreadas en el túnel FEBEX, ni siquiera en el sondeo FUN 1, que está a tan sólo 20 - 30 cm de la barrera de bentonita.

**Tabla 8.8. Concentraciones de coloides de bentonita determinadas mediante la concentración de Al en las aguas de los muestreos Sep-07 y May-09.**

Sondeo	Muestra	Sep-07 CB (ppm)		May-09 CB (ppm)	
		Al (ppb)	Estimación CB (ppm)	Al (ppb)	Estimación CB (ppm)
Nuevos	FUN1-1	17.19	0.25	15.02	0.22
	FUN1-2	10.47	0.15	14.19	0.21
	FUN1-3	26.89	0.39	22.37	0.32
	FUN1-4	32.59	0.47	24.61	0.36
	FUN2-1	9.62	0.14	20.02	0.29
	FUN2-2	9.62	0.14	33.97	0.49
	FUN2-3	25.99	0.38	14.30	0.21
	FUN3	73.58	1.07	9.83	0.14
Radiales	SF22-2	8.24	0.12	ND	ND
	SF11-1	31.77	0.46	ND	ND
Referencia	SJ5-3	ND	ND	16.23	0.24
	GW	< 10	--	< 10	--

## 8.4. Discusión.

En los análisis de las aguas de los nuevos sondeos se ha detectado la presencia de partículas coloidales. Las medidas de PCS indican, en diferentes sondeos, concentraciones apreciablemente superiores a las esperadas en un agua granítica como la de Grimsel (0.2 ppm), indicando la probable presencia de partículas adicionales a los coloides naturales.

El problema fundamental en este estudio fue analizar que fracción de estas partículas podría estar relacionada con los coloides generados por la barrera de bentonita compactada y, para abordar el problema, se usaron diferentes técnicas experimentales.

Tanto en estudios previos como en el presente, fue evidente la presencia de artefactos que dificultaban las medidas de los coloides: partículas de mayor tamaño, posiblemente correspondientes a pequeños fragmentos de roca, metales o materia orgánica.

La presencia de estos artefactos enmascara la posible presencia de coloides de bentonita en las aguas de los sondeos: las medidas de PCS y de LIBD por si solas no sirven para diferenciar los coloides de bentonita porque sus características son parecidas a las de otros posibles coloides naturales.

En este contexto, por lo tanto, los análisis químicos son los que más información han proporcionado. Se ha visto como elementos como el Ni y el Zn, presentan concentraciones significativamente mayores a las esperadas en estas aguas (hasta 4 ppm) y que pueden presentarse en forma coloidal. Asimismo, la materia orgánica presenta una concentración de hasta 380 ppm que, también, es significativamente superior a la esperada en un agua cristalina (Degueldre *et al.*, 1989).

Finalmente, la concentración de aluminio medida en las aguas de los sondeos es, sólo ligeramente superior a la medida en las aguas de referencia. Aunque supusiéramos que todo el Al presente se debe a la existencia de coloides de bentonita, no habría ningún sondeo en el que la concentración de coloides de bentonita fuera superior a 1 ppm, que representa el límite de detección del PCS.

Esto es de interés, considerando que la bentonita está emplazada en el túnel FEBEX desde hace más de 13 años, que el sondeo FUN 1 está localizado a tan sólo 20-30 cm de la superficie de la arcilla y que las aguas de Grimsel son favorables a la generación y a la estabilidad de los coloides de bentonita.

Se ha comentado en el Capítulo 1 que, en la galería FEBEX, la roca granítica más cercana la barrera de bentonita posee una transmisividad muy baja ( $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s), por lo tanto se puede considerar que los coloides generados en la superficie de la bentonita se transportarían, en buena aproximación, por difusión.

En los ensayos de generación de coloides de bentonita en condiciones estáticas, llevados a cabo en el laboratorio, se ha visto que en el agua de Grimsel la bentonita podría generar aproximadamente 5 mg/cm<sup>2</sup> de coloides (Figura 6.2).

Como se ha discutido en el Capítulo 6, el área que debe tomarse en cuenta para los cálculos, es el área donde los coloides formados pueden moverse. En el caso del túnel FEBEX, se sabe que existen fracturas, que se han aislado en los tramos de los sondeos FUN 1 y FUN 2, alguna de las cuales podría estar en contacto con la superficie de la arcilla. Estas fracturas, que se pueden ver en las fotos de los testigos (Figura 4.4), tienen una apertura de unos pocos mm.

Considerando los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, se desea estimar, la cantidad de coloides que debería estar presente a 20 cm de la bentonita en el ensayo *in-situ*. Para facilitar los cálculos, se considera la existencia de una fractura, con una apertura de 1 cm, que toca la superficie de la bentonita a lo largo de 1 m. La superficie de extrusión correspondiente a una fractura de este tipo es de 100 cm<sup>2</sup>, y el volumen de agua en la fractura sería 2 L. La masa de coloides en el equilibrio en el agua de la fractura sería 500 mg.

Si se considera un proceso de transporte difusivo y se asume que la concentración de coloides en la superficie de la bentonita permanece constante ( $C_0$ ), la concentración a un tiempo  $t$  ( $C(t)$ ) y a una distancia  $x$  de la fuente de generación de coloides puede ser descrita mediante la siguiente ecuación (Crank, 1975):

$$\frac{C(t)}{C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad \text{Ec. 7.1}$$

El coeficiente de difusión,  $D$ , para coloides de 100 / 300 nm de diámetro en agua es de  $4.9 \cdot 10^{-12}$  /  $1.6 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, así que la relación  $C(t)/C_0$ , a 20 cm de distancia de la fuente después de 13 años, sería aproximadamente de  $1.6 \cdot 10^{-3}$  /  $3.4 \cdot 10^{-8}$ .

Aun habiendo hecho los cálculos considerando un tamaño de fractura bastante grande, las concentraciones al día de hoy serían inferiores a 1 ppm, de acuerdo con las observaciones experimentales del ensayo *in-situ*.

Además, hay que considerar que en un sistema prácticamente difusivo, donde la velocidad del agua en la fractura es muy baja, la retención de los coloides de bentonita en la fractura sería elevada, tal como se ha visto en el Capítulo 7. Los

efectos de filtración en la fractura reducirían aún más la cantidad de coloides que se podrían detectar en los sondeos. La presencia de rugosidades en la roca, podría incrementar aún más la retención de los coloides en el medio (Missana *et al.*, 2008c), con respecto a la que hemos observado en las fracturas lisas usadas en los ensayos de laboratorio.

Finalmente, en el medio natural, no se debe descartar que la presencia de calcio (carbonatos de calcio, calcita) proveniente de rellenos fisurales del granito de los sondeos FUN (sección 4.4) que facilitarían los procesos de coagulación de los coloides (Lagaly y Ziesmer, 2003) y su sedimentación en la superficie de la roca (Alonso *et al.*, 2009).

### 8.5. Resumen y Conclusiones del Capítulo.

Los estudios de generación de coloides de bentonita se llevaron a cabo también *in-situ* en la galería FEBEX donde, desde hace más de 13 años, está emplazada en el granito bentonita compactada, en un ensayo que simula un almacenamiento de residuos radiactivos a escala real.

Determinar la posible concentración de coloides de bentonita en estas aguas naturales ha requerido la aplicación de distintas técnicas, debido a las bajas concentraciones de coloides detectados y a la presencia de distintas clases de partículas como metales pesados o materia orgánica, introducidas muy probablemente durante la excavación de los sondeos.

Los resultados muestran que transcurridos 13 años desde la instalación de la barrera de bentonita compactada, la concentración de coloides de bentonita generados desde la barrera no supera el valor de 1 ppm a una distancia aproximada de 20 - 30 cm de la barrera de bentonita.

Este resultado puede esperarse, tomando en cuenta los resultados de los estudios de generación de coloides de bentonita en las condiciones del agua de Grimsel (Capítulo 6), y los ensayos de transporte de coloides de bentonita en fractura (Capítulo 7). En el sistema natural del GTS, los coloides generados podrían movilizarse sólo a través de una fractura en contacto con la superficie de la arcilla ya que la porosidad del granito sano no permitiría la percolación de los coloides. Además, debido a los bajos flujos de agua, y a la existencia de un sistema prominentemente difusivo, así como la existencia de calcio en los rellenos fisurales, los coloides generados sufrirían filtración/retención en la superficie de las fracturas.

Sería interesante seguir el estudio *in-situ* para valorar el posible incremento de coloides de bentonita con el tiempo.

## 8.6. Bibliografía.

- Alonso, U., Missana, T., García-Gutiérrez, M., Patelli, A., Albarran, N., López, T., Ceccato, D., Rigato, V., 2009. Characterisation of granite fractures from the in-situ FEBEX experiment (Grimsel, Switzerland): possible effects on bentonite colloid and radionuclide transport. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII, Ed. Burakov, B. E., Aloy, A. S. Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 11. N 1193-561. MRS Warrendale, PA, USA. ISBN: 978-1-60511-166-7.
- Buil, B., Gómez, P., Turrero, M.J., Sánchez, L., 2005. Hydrogeochemical characteristics and groundwater evolution in the Grimsel Test Site (GTS). CIEMAT/DMA/M2132/1/05.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garralón, A., Turrero, M.J., 2008. Study of the solute transfer between near field and far field in the febex gallery. 4th. Annual Workshop Proceeding 6th EC FP- FUNMIG IP. pp. 345-351.
- Buil, B., Gómez, P., Peña, J., Garralón, A., Turrero, M. J., Escribano, A., Sánchez, L., Durán, J. M., 2010. Modelling of bentonite-granite solutes transfer from an in situ full-scale experiment to simulate a deep geological repository (Grimsel Test Site, Switzerland). Applied Geochemistry. Doi: 10.1016/j.apgeochem. 2010.09.003.
- Buckau, G., Duro, L., Kienzler, B., Delos, A., 2008. IP FUNMIG: The FP6 Far-Field Project. EURADWASTE'08. Seventh European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste. Ed. Davies., C., Luxembourg. pp. 299-307. Doi: 10.2777/46864.
- Crank, J., 1975. The mathematic of diffusion, Oxford University Press, New York, pp. 415.
- Degueldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbist, J., Stadelmann, P., 1989. Colloids in water from a surface fracture in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta. 53, 603-610.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H. R., Alexander, W., Wernli, B., Bruetsch, R., 1996. Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization. Applied Geochemistry. 11, 677-695.
- Gómez, P., Buil, B., Garralón, A., Turrero, M.J., Sánchez, L., Durán, J.M., 2007. Geochemical gradients at the near-far field interface at the FEBEX gallery (Grimsel). Water rock interaction WRI 12, Ed. Bullen, T.D., and Wang, Y., Taylor & Francis Group, Vol 2, pp. 583-587.
- Huertas F., Fariña P., Farias J., García-Siñeriz, J.L., Villar, M.V., Fernández, A.M., Martín, P.L., Elorza, F.J. Gens, A., Sánchez, M., Lloret, A., Samper, J., Martínez, M.A., 2006. FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment. Updated Final Report 1994-2004.

- Publicación técnica 05-0/2006. Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, Madrid.
- Lagaly, G., Ziesmer, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100-102, 105-128.
- Ledin, A., Karlsson, S., Düker, A., Allard, B., 1993. Applicability of PCS for measurement of concentration and size distribution of colloids in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 281, 421- 428.
- Missana, T., Alonso, U., Albarran, N. 2007. Notes on preliminary studies on colloid generation from compacted bentonite in realistic conditions: analysis of in-situ samples. I. 1st sampling (September 2006). CIEMAT/DMA/M2132/3/07. Madrid.
- Missana, T., Gomez, P., Pérez-Estaún, A., Geckeis, H., Samper, J., Laaksoharju, M., Dentz, M., Alonso, U., Buíl, B., Siitari-Kauppi, M., Montoto, M., Suso, J., Carretero, G., 2008a. Laboratory and In Situ Investigations on Radionuclide Migration in Crystalline Host Rock: FUNMIG Project. EURADWASTE'08. Seventh European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste. Ed. Davies., C., Luxembourg. pp. 327-341. Doi: 10.2777/46864.
- Missana. T., Alonso, U., Albarran, N., García-Gutiérrez, M., 2008b. Colloid generation from compacted bentonite in realistic conditions: analysis of in-situ samples. CIEMAT/DMA/2G102/02/08. Madrid.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, Mingarro, M., 2008c. Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture. *Applied Geochemistry*. 23,1484-497.
- Nilsson, A.C., Degeldre, C., 2007. Granitic groundwater colloids sampling and characterisation. Publicación Técnica SKB P-07-169, ISSN 1651-4416, Estocolmo.
- Turrero, M.J., 2002. Hidrogeoquímica y coloides inorgánicos del plutón granítico de el berrocal (sierra de Gredos, sistema central). Tesis doctoral, Univ. Autónoma de Madrid, Madrid, pp. 297.

# Migración de Radionucleidos y Coloides en Fractura: Resultados

### 9.1. Introducción.

En este Capítulo se analiza el transporte del uranio, cesio y estroncio en fracturas de granito, en ausencia y presencia de coloides de bentonita. El uranio, el cesio y el estroncio son elementos que presentan un distinto comportamiento de adsorción tanto en el granito como en los coloides de bentonita. Recordamos que, como ya se había mencionado en el Capítulo 1, para que los coloides tengan un papel relevante en la migración de los radionucleidos deben ser capaces de adsorber los mismos de forma irreversible.

El uranio es un elemento que presenta una especiación bastante compleja en las aguas naturales (Grenthe *et al.*, 1992), además es un elemento que presenta distintos estados redox, con lo que su adsorción estará relacionada también con el Eh del sistema. Este elemento puede adsorberse por complejación superficial y por intercambio iónico (Catalano y Brown, 2005; Hiemstra *et al.*, 2009; McKinley *et al.*, 1995; Missana *et al.*, 2008, Sylwester *et al.*, 2000) así que, dependiendo de la composición del sólido y del agua, la adsorción puede presentar una diferente dependencia del pH y de la fuerza iónica.

El cesio y el estroncio poseen una química bastante más sencilla que el uranio y se adsorben preferentemente por intercambio iónico (Başçetin y Atun, 2006, 2010; Khan, 2003; Missana *et al.*, 2009, Staunton y Roubaud, 1997; Zachara *et al.*, 2002).

Una de las características principales de la adsorción por intercambio iónico es que depende de la fuerza iónica y no del pH.

En trabajos previos (Missana *et al.*, 2004, 2008, 2009; Missana y García Gutiérrez, 2007), se ha analizado la adsorción del uranio, cesio y estroncio en la bentonita FEBEX homoionizada en sodio en un amplio rango de condiciones de fuerza iónica y pH. En las condiciones químicas utilizadas en los ensayos de transporte llevados a cabo en este estudio ( $\text{pH} > 7$  y  $I < 1 \cdot 10^{-3}$  M) la adsorción de los tres elementos es bastante significativa.

La irreversibilidad de la adsorción en coloides de bentonita se analizó en ensayos estáticos para el cesio y el uranio (Missana *et al.*, 2004) y se observó que, para ambos elementos, una fracción podría retenerse de forma irreversible en la bentonita, siendo la cinética de los procesos de adsorción/desorción un parámetro muy importante a considerar.

En general la (ir)reversibilidad de la adsorción se analiza en ensayos estáticos (o en *batch*), determinando los coeficientes de distribución, y en ausencia de fases sólidas adicionales. Sin embargo, en el caso de un ensayo dinámico, como es un ensayo de transporte en columna, el granito representaría una fase sólida competitiva en la adsorción de los radionucleidos.

Un aspecto interesante del estudio presentado en este Capítulo es que, por lo menos en el caso del cesio y del uranio, se ha podido medir la actividad del radionucleido y la concentración de los coloides en la misma muestra. Esto ha permitido observar directamente y cuantificar la desorción de los radionucleidos desde los coloides de bentonita durante su transporte en la fractura.

La retención de los radionucleidos en la superficie de la fractura, en presencia y en ausencia de coloides de bentonita, se valora tal como se ha explicado en el Capítulo 5, midiendo el factor de retardo ( $R_f$ ). A partir del factor de retardo, se puede estimar el coeficiente de distribución superficial ( $K_a$ ) y el coeficiente de distribución ( $K_d$ ) de los radionucleidos en el granito cuando se conoce el área superficial del granito (Vandergraaf *et al.*, 1996; 1997).

La movilidad de los radionucleidos y su recuperación se analizarán antes en ausencia y después en presencia de coloides de bentonita para valorar el efecto de la existencia de las partículas en el transporte. Se han empleado velocidades para el agua en la fractura del orden de  $10^{-5} - 10^{-6}$  m/s, representativas del sistema natural.

Los ensayos de migración con RN y coloides se llevaron a cabo en las columnas de granito denominadas C2, C5 y C6 (Tabla 5.3). Estas columnas tienen



similares características mineralógicas, debido a que provienen del mismo testigo de granito, extraído del sondeo FUN1 de la galería FEBEX en el GTS (sección 4.4).

## 9.2. Migración de radionucleidos.

En la Tabla 9.1 se presenta un resumen de todos los ensayos realizados con sólo los radionucleidos.

**Tabla 9.1. Resumen de los ensayos de migración realizados solo con radionucleidos.**  
**Columna = Col. Tipo de radionucleidos= RN; Concentración inicial= $C_0$ ; Velocidad= $V$ ;**  
**Tiempo de residencia=  $t_R$ ; Factor de retardo=  $R_f$ ; Coeficiente de distribución superficial=  $K_d$  ;**  
**Recuperación de RN en el volumen de poro eluido en el experimento= Rec. % / vp.**

Ensayo	RN	Col.	pH	$Q \pm 0.15$ (mL/h)	$v$ (m/s)	$R_f$	$K_d$ (cm)	Rec. / Vp (u.a.)
M1	$^{233}\text{U}$	C2	9.80	0.90	$6.38 \cdot 10^{-6}$	0.60	—	0.33 % / 1.8
						7.90	0.19	61 % / 80 66 % / 86.2
M2	$^{233}\text{U}$	C5	8.00	4.76	$4.13 \cdot 10^{-5}$	0.94	—	2 % / 2
						7.52	0.15	61 % / 80 76% / 278
M3	$^{233}\text{U}$	C5	7.00	4.58	$3.98 \cdot 10^{-5}$	1.16-1.40	—	0.5% / 2.5
						11.00	0.23	52 % / 80 72% / 338
M4	$^{233}\text{U}$	C5	2.00	4.40	$3.73 \cdot 10^{-5}$	6.73	0.13	60% / 80 86 % / 463
M5	$^{137}\text{Cs}$	C6	7.00	4.45	$3.77 \cdot 10^{-5}$	195-210	4.75 -5.12	48 % / 1256
M6	$^{85}\text{Sr}$	C2	9.60	1.00	$7.10 \cdot 10^{-6}$	6.00	0.14	63% / 80 u.a 72% / 133 u.a

En esta tabla se enumera cada ensayo de migración realizado (M1 - M7), el tipo de radionucleido, la columna utilizada, el pH de la solución inyectada, el caudal y la velocidad media del agua y los principales parámetros obtenidos en cada ensayo, en específico: a) el factor de retardo ( $R_f$ ) medido, b) el coeficiente de distribución superficial ( $K_a$ ) del RN en el granito estimado y c) el porcentaje de recuperación del RN (%) después del número de volúmenes de poros eluidos (u.a).

Más detalles de las condiciones iniciales de los ensayos se encuentran en la Tabla 5.6. Primeramente, se analizarán los resultados de la migración del uranio, y seguidamente el cesio y el estroncio.

### 9.2.1. Migración del uranio.

Para estudiar la migración del uranio se realizaron ensayos en las columnas C2 y C5, cuyas características se especifican en la Tabla 5.3. Más detalles de los ensayos se encuentran en la Tabla 9.1.

El primer ensayo, a pH 9.8, se llevó a cabo en la columna C2 y la Figura 9.1 muestra las curvas de (a) elución y (b) de recuperación del uranio comparadas con las del trazador conservativo, HTO obtenidas al mismo flujo, en la misma columna.

En la curva de elución del uranio, se observaron claramente dos picos. El más grande presenta un factor de retardo de 7.90 con respecto al trazador conservativo, de acuerdo con la probable adsorción del actínido en la superficie del granito.

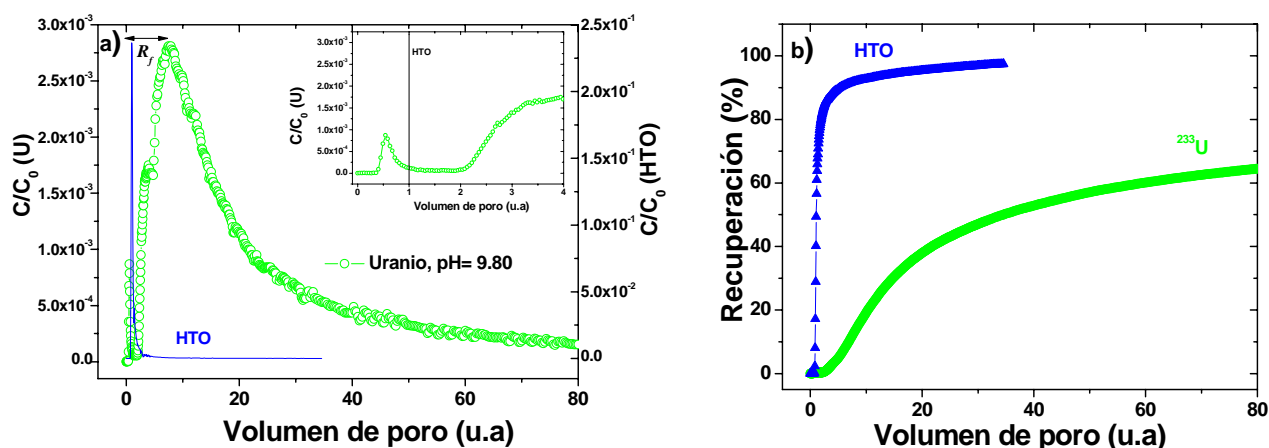


Figura 9. 1. Curvas de a) elución del uranio y b) recuperación, en comparación con la del trazador conservativo (HTO) en la columna C2.

La recuperación del uranio después de 80 volúmenes de poro fue de aproximadamente un 65 %, con respecto al 97 % de recuperación del trazador conservativo, HTO, a los 35 volúmenes de poro.

El pico de menor entidad se encuentra en una posición adelantada ( $R_f = 0.60$ ) respecto al trazador conservativo. Este pico se puede observar con mayor claridad en la ampliación insertada en la Figura 9.1a.

Un pico en la curva de elución del uranio en posición ligeramente anticipada a la del HTO, puede significar la presencia de uranio en forma coloidal, como ya hemos visto en el Capítulo 7. Las fracturas usadas en estos ensayos son artificiales y limpias, así que es muy poco probable que existan coloides, provenientes de la roca, en los que el uranio se pueda adsorber.

Sin embargo, en estas condiciones de pH y fuerza iónica, debido a la elevada concentración del uranio que se debe utilizar para llevar a cabo los ensayos en columna, el uranio podría formar precipitados de tamaño coloidal. Por esta razón, se decidió hacer un estudio de transporte del uranio en función del pH.

En la Figura 9.2 se muestran las curvas de elución del uranio (izquierda) y su ampliación en los primeros 6.5 volúmenes (derecha) para evidenciar los posibles picos existentes en posición cercana al pico del HTO. Se han llevado a cabo tres ensayos adicionales a pH 8.00, 7.00 y 2.00 (a, b y c respectivamente). Estos ensayos corresponden a los ensayos M2, M3 y M4 de la Tabla 9.1.

Variando el pH, se observa un ligero desplazamiento del pico principal, de acuerdo con la adsorción del uranio en el granito, dependiente del pH y máxima entorno a pH 7 (Arnold *et al.*, 1998; Baik *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2009). De hecho, los factores de retardo medidos son: 7.52 a pH=8.00; 11 a pH=7.00 y 6.73 a pH=2.00.

Con los factores de retardo obtenidos a través de las curvas de elución, se han determinado los coeficientes de distribución superficial,  $K_d$  (Ec. 2.12), y estos se encuentran en el rango de 0.13 - 0.23 cm, dependiendo del pH (Tabla 9.1). Estos valores son comparables con coeficientes de distribución superficial determinados en estudios previos de sorción de uranio en granito principalmente compuesto por cuarzo y en ensayos de sorción en láminas de granito: 1.30, 1.93 y 0.78 cm a pH= 5.70, pH=7.30 y pH=8.20 respectivamente (Baik *et al.*, 2003).

La recuperación total del uranio en los ensayos M2, M3 y M4 fue de aproximadamente 61, 52 y 60 % respectivamente (Tabla 9.1), a un volumen de poro de 80 u.a.

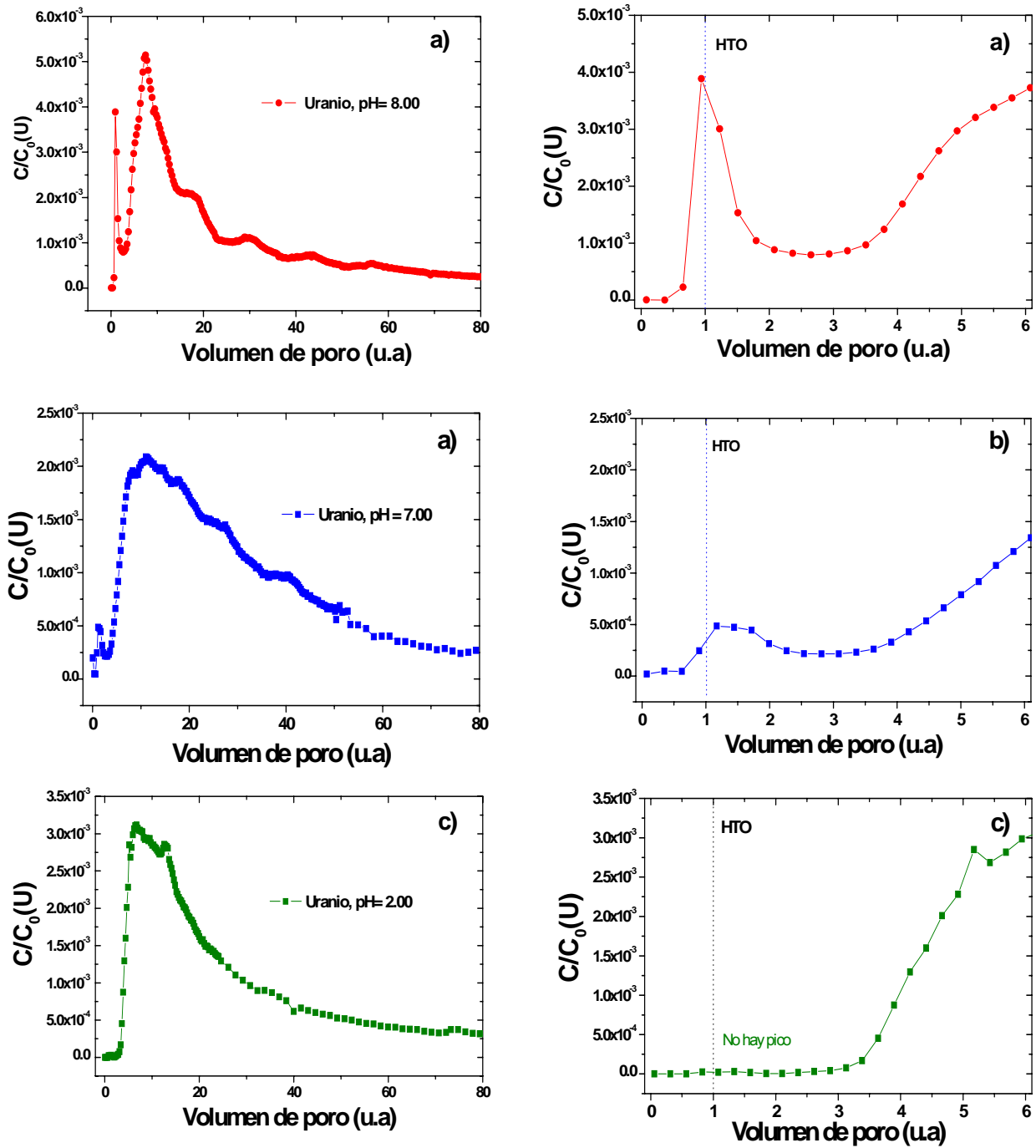


Figura 9. 2. Curvas de elución (izquierda) y ampliación de los primeros 6.5 volúmenes eluidos de la curva de elución del uranio (derecha) en la columna C5 a una velocidad de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-3}$  m/s; a) pH = 8 ; b) pH=7 y pH=2.

Es interesante mencionar que el pico en posición similar al pico del HTO se sigue observando a pH 8.00, y también a pH 7.00 aunque con menor altura, pero desaparece a pH 2.00. Este comportamiento está de acuerdo con la mayor solubilidad del actínido a pH ácidos y confirma que el uranio puede formar radiocoloides a pH alcalinos, condiciones de más interés para nuestro estudio.

De todas formas, en todos los casos donde se observa el primer pico, la recuperación del uranio después de este, es siempre menor al 2% del uranio total inyectado (Tabla 9.1).

### 9.2.2. Migración del cesio.

El estudio de la migración del cesio se llevó a cabo en la columna C6 a una velocidad de aproximadamente  $4.00 \cdot 10^{-5}$  m/s (Tabla 9.1). En la Figura 9.4 se muestra (a) la curvas de elución y (b) recuperación del cesio en comparación con la del HTO.

En la Figura 9.4a se puede ver que la curva de elución del cesio presenta un solo pico, amplio, con un factor de retardo entre 195-210 (Tabla 9.1), bastante superior al observado anteriormente para el uranio y que indica que el cesio se adsorbe mucho más en el granito que el uranio.

Considerando este factor de retardo, se estima un rango de  $K_a$  (Ec. 2.12) para el cesio entre 4.75 - 5.12 cm. Estos valores se corresponden muy bien con datos disponibles en la literatura para los  $K_a$  del cesio en granito no molido que están entre, 2.90 - 8.10 cm (Vandergaaf *et al.*, 1996, 1997).

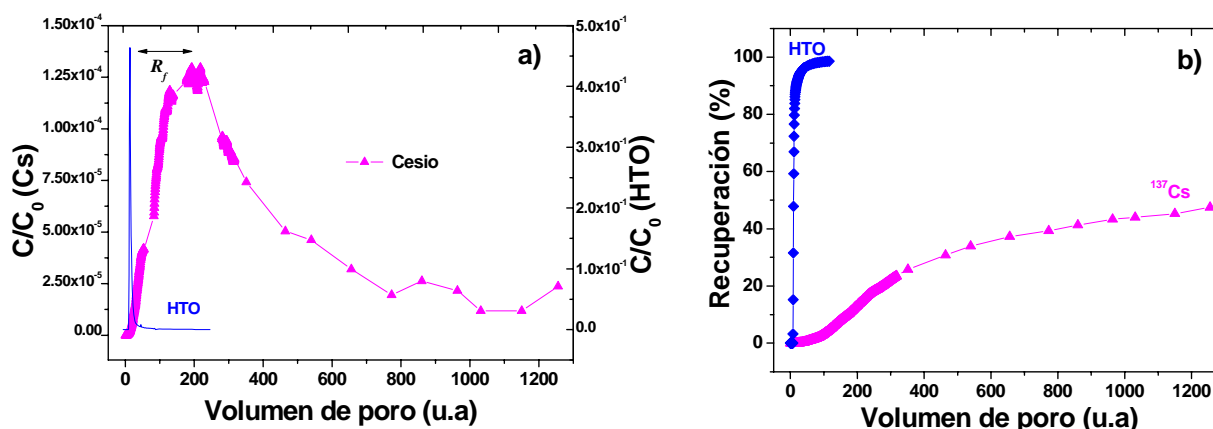


Figura 9.3. Curva de a) elución del cesio y b) recuperación en comparación con la del trazador conservativo (HTO) en la columna C6 a una velocidad de aproximadamente  $4.00 \cdot 10^{-5}$  m/s.

La recuperación del cesio en el ensayo fue de aproximadamente 48 % a un volumen de poro de 1256 u.a frente a una recuperación mayor al 98 % del HTO a volumen de poro 13 u.a (Figura 9.3b).

### 9.2.3. Estroncio.

La migración del estroncio como soluto se analizó en la columna C2 a una velocidad de aproximadamente  $7.00 \cdot 10^{-6}$  m/s (Tabla 9.1). La Figura 9.5 muestra (a) las curvas de elución y (b) recuperación del estroncio comparada con las del HTO.

En la Figura 9.4a se aprecia que la curva de elución del estroncio presenta un solo pico con un factor de retardo de aproximadamente 6 respecto del trazador conservativo, lo que corresponde con una adsorción moderada del estroncio en el granito. El valor de  $K_a$  calculado para el estroncio en el granito es 0.14 cm (Tabla 9.1). Este valor se corresponde bastante bien con valores de  $K_a$  determinados por Wels *et al.* 1996 y Vandergraaf *et al.* (1996) para la sorción del estroncio en el granito no molido (0.07 - 0.19 cm).

La recuperación del estroncio en el ensayo a un volumen de poro de 80 u.a fue aproximadamente 63 % frente a una recuperación de aproximadamente 100% del HTO a volumen de poro de 35 u.a (Figura 9.4b).

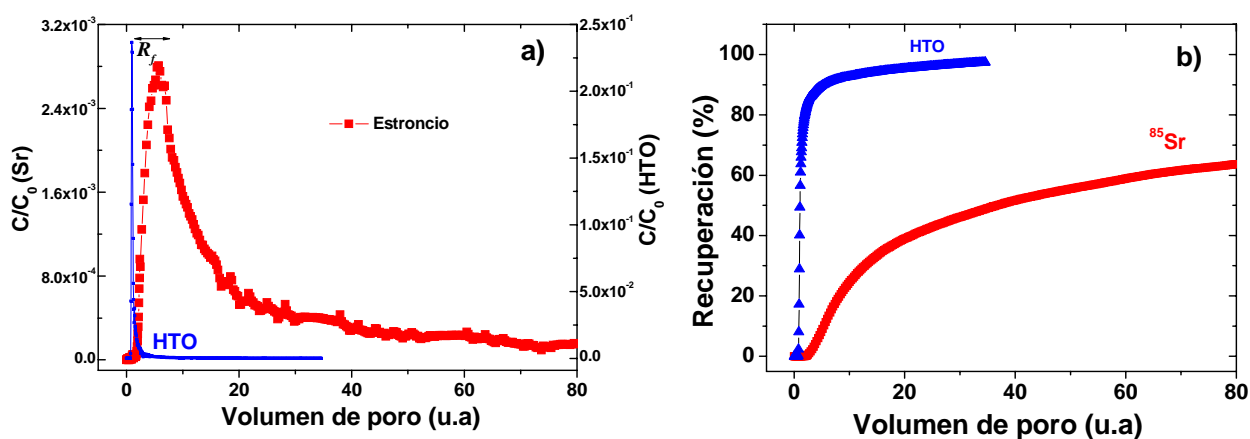


Figura 9.4. Curva de a) elución del estroncio como soluto en comparación con la del trazador conservativo (HTO) en la columna C2, a una velocidad de  $7.10 \cdot 10^{-6}$  m/s y b) recuperación de estroncio y HTO.

### 9.3. Estudios de sorción de los RN en el granito de Grimsel.

El proceso más importante que retarda la migración de los radionucleidos en su migración es la adsorción. En el caso de una fractura limpia, como las que se han utilizado en los ensayos presentados en este estudio, la adsorción tendrá lugar en la superficie de la roca. Como se ha visto en el Capítulo 2, el factor de retardo es función del coeficiente de adsorción superficial (Ec. 2.12), que se ha obtenido experimentalmente para los tres radionucleidos analizados.

Los resultados de  $K_d$ , obtenidos en condiciones dinámicas, se complementaron con resultados de adsorción obtenidos en batch, con granito molido, de tamaño 2-4 mm, también proveniente del sondeo FUN 1. Se determinó la cinética de adsorción de del uranio ( $7.42 \cdot 10^{-8}$  M), cesio ( $5.45 \cdot 10^{-10}$  M) y estroncio ( $3.36 \cdot 10^{-10}$  M) desde 1 hasta 30 días, en condiciones experimentales similares a las utilizadas para los ensayos de migración en columna (pH= 7.00 – 10.00,  $\text{NaClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  M).

En la Figura 9.1 se muestran los resultados de los coeficientes de distribución,  $K_d$ , para el uranio, el cesio y el estroncio en el granito, en función del tiempo de contacto.

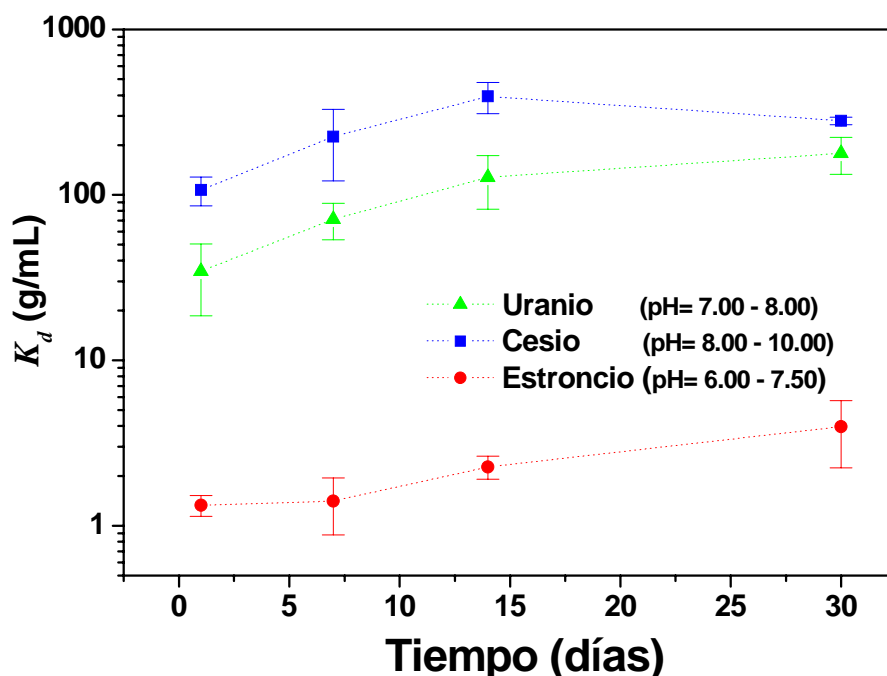


Figura 9.5. Coeficientes de distribución del uranio, cesio y estroncio, determinados en granito del sondeo FUN 1 en función del tiempo de contacto (fracción 2 - 4 mm).

En prácticamente todos los casos parece que se alcanza el equilibrio, aunque la cinética de adsorción es relativamente lenta (dos semanas), de acuerdo con posibles procesos de difusión en los granos, acoplados a la adsorción superficial.

La máxima adsorción al equilibrio se observa para el cesio ( $K_d \sim 300$  mL/g); seguido por el uranio ( $K_d \sim 150$  mL/g) y finalmente el estroncio ( $K_d \sim 5$  mL/g).

La secuencia de adsorción  $Cs > U > Sr$  es la misma que se ha observado en los ensayos en columna, aunque los valores de  $K_d$  medidos para el uranio bastante mayores que los esperados, considerando los resultados de los ensayos en columna.

Este resultado no está del todo claro, aunque una hipótesis planteada para explicar este comportamiento podría ser que al equilibrar el granito molido con el electrolito, es posible que algún mineral pueda disolverse parcialmente. En particular, como sugieren Arnold *et al.* (1998) la disolución / precipitaciones de minerales de hierro puede aumentar de forma significativa la adsorción del uranio.

Con los valores de  $K_d$  obtenidos en el equilibrio (30 días) para los radionucleidos (Tabla 9.2) y los valores de  $K_a$  obtenidos en los ensayos de migración en similares condiciones de pH (Tabla 9.1), se puede determinar el área superficial específica del granito (Ec. 2.12). Se obtienen valores de  $0.1 \pm 0.03$  m<sup>2</sup>/g,  $0.006 \pm 0.0003$  m<sup>2</sup>/g y  $0.003$  m<sup>2</sup>/g para el uranio, cesio y estroncio respectivamente.

**Tabla 9.2. Resultados de los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) obtenidos en los ensayos de sorción en batch con granito molido de tamaño 2.00-4.00 nm y coeficientes de distribución superficial ( $K_a$ ) obtenidos en los ensayos de transporte con los radionucleidos.**

Tamaño	Días	Uranio		Cesio		Estroncio	
		$K_d$ mL/g	$K_a^d$ cm	$K_d$ mL/g	$K_a^d$ cm	$K_d$ mL/g	$K_a^d$ cm
2.00- 4.00	1	35 ± 16	0.19	107 ± 21	4.94	1.33 ± 0.19	0.14
	7	71 ± 18		225 ± 104		1.41 ± 0.53	
	14	128 ± 46		394 ± 84		2.27 ± 0.36	
	30	178 ± 45		280 ± 15		3.97 ± 1.73	

<sup>d</sup> Coeficiente de distribución superficial ( $K_a$ ) obtenidos de los ensayos de transporte con los RN.



El área superficial específica del granito determinada en estos estudios a través de los ensayos con cesio y estroncio ( $0.006 - 0.003 \text{ m}^2/\text{g}$ ) corresponde bastante bien con valores de superficie específica para un granito no molido disponibles en la literatura ( $0.004 - 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ , André *et al.*, 2009).

El anómalo valor obtenido para el uranio, indica que efectivamente puede existir una fase de mayor área superficial que afecta a la sorción del uranio en los ensayos en batch (p.e. óxidos de hierro).

#### 9.4. Migración de RN en presencia de coloides de bentonita.

Para llevar a cabo los ensayos de transporte con RN en presencia de coloides, se ha equilibrado el RN con la suspensión coloidal unos días antes de inyectarla en la columna. Durante este tiempo, los radionucleidos se adsorben en los coloides.

La adsorción en los coloides de bentonita FEBEX se había analizado previamente (Missana *et al.*, 2004, 2008, 2009), así que se pudo estimar el porcentaje de RN adsorbido en los coloides de bentonita, en las condiciones de los ensayos de transporte en columna. La Tabla 9.3 muestra los rangos de  $K_d$  para los tres elementos en los coloides y los porcentajes de adsorción esperados considerando las concentraciones de coloides y RN utilizadas en los ensayos de transporte. En la tabla se especifica la condición de pH de cada  $K_d$  en el caso del uranio, ya que este elemento presenta una adsorción en los coloides de bentonita dependiente del pH.

**Tabla 9.3. Logaritmos de los coeficientes de distribución y porcentaje de adsorción del uranio, cesio y estroncio en coloides de bentonita (CB) a una fuerza iónica de  $I \sim 10^{-3}\text{M}$  y una relación sólido/líquido de  $0.1 \text{ g/L}$ .**

RN	Log $K_d \pm 0.1 \text{ (mL/g)}$	% Adsorción en CB aproximada
$^{233}\text{U}$ (pH=7)	4.20	65
$^{233}\text{U}$ (pH=8)	4.00	55
$^{233}\text{U}$ (pH=9)	3.50	25
$^{233}\text{U}$ (pH=10)	3.00	10
$^{137}\text{Cs}$	5.00	80
$^{85}\text{Sr}$	5.50	95

Los porcentajes de adsorción en los coloides de bentonita son bastantes altos en el caso del cesio (76 - 97 %) y del estroncio (91 - 97%), mientras que en el caso del uranio el porcentaje de adsorción variaría significativamente dependiendo del pH del ensayo (9 - 67 %).

En la Tabla 9.4 se presenta un resumen de los ensayos realizados con radionucleidos en presencia de coloides de bentonita.

**Tabla 9.4. Resumen de los ensayos de migración realizados con RN en presencia de coloides de bentonita. Columna= Colu. ; Velocidad= $v$ ; Factor de retardo= $R_f$ ; Coeficiente de distribución superficial= $K_d$ ; Recuperación de RN al volumen de poro ( $v_p$ ) eluido en el experimento= Rec % /mL.**

Ensayo	Trazador	Colu.	Caudal $Q \pm 0.15$ (mL/h)	$v$ (m/s)	$R_f$	$K_d$ (cm)	Rec. / $V_p$ (u.a.)
CM1	$^{235}\text{U}+\text{CB}$ (pH= 9.40)	C5	4.22	$3.76 \cdot 10^{-5}$	1.08	—	0.23% / 2
					17.00	0.36	36 % / 80 63 % / 443
CM2	$^{235}\text{U}+\text{CB}$ (pH= 10.20)	C5	1.01	$8.68 \cdot 10^{-6}$	1.00	—	0.53% / 2
					8.40	0.17	44 % / 80
					15.5	0.33	56% / 120
CM3	$^{235}\text{U}+\text{CB}$ (pH= 9.42)	C2	1.04	$7.40 \cdot 10^{-6}$	0.50	—	0.44 % / 1.2
					12	0.25	24% / 19
CM4	$^{137}\text{Cs}+\text{CB}$ (pH= 10.20)	C6	4.40	$3.54 \cdot 10^{-5}$	0.80	—	0.15% / 10
					239	5.83	1.75 % / 80
					374	9.14	43% / 1313
CM5	$^{85}\text{Sr}+\text{CB}$ (pH= 9.73)	C2	1.10	$7.80 \cdot 10^{-6}$	1	—	1.7% / 2.6
					6	0.14	8 %/ 50
					20	0.53	92 %/ 80 100 %/ 89

En la Tabla 9.4 se especifica el nombre del ensayo (CM1-CM5), la suspensión inyectada, la columna empleada, el flujo y la velocidad media del agua y los resultados obtenidos de las curvas de elución: a) el factor de retardo ( $R_f$ ), b) el coeficiente de distribución superficial ( $K_d$ ) y c) el porcentaje de recuperación del RN durante el tiempo de experimentación indicado. Mas detalles de las condiciones iniciales de estos ensayos se encuentran en la Tabla 5.7. En los ensayos realizados en las columnas C5 y C6, fue posible la medición en paralelo de la concentración de coloides y RN eluidos. Los ensayos en la columna C2 son anteriores a la adquisición del PCS para la instalación radiactiva.

#### 9.4.1. Migración del uranio en presencia de coloides de bentonita.

Los estudios de migración del uranio en presencia de coloides de bentonita se llevaron a cabo en las columnas C2 y C5.

La Figura 9.6 muestra las curvas de elución (izquierda) y recuperación (derecha) del uranio solo (M2, Figura 9.6 a) comparadas con las curvas obtenidas en dos ensayos con uranio y coloides a dos distintos flujos (CM1 Figura 9.6b y CM2, Figura 9.6c).

Como se ha comentado en el apartado anterior la curva de migración del uranio solo a pH= 8 presenta dos picos distintos el más pequeño debido posiblemente a radiocoloides y el segundo con un factor de retardo de ( $R_f = 7.52$ ). La recuperación de este ensayo fue de 76 % (Figura 9.6a).

Ambas curvas de elución de uranio en presencia de coloides presentan (por lo menos) dos picos. En el caso del ensayo a mayor velocidad (Figura 9.6, izquierda b) el pico más importante presenta un factor de retardo ( $R_f = 17$ ) mayor que todos los observados en los ensayos de migración con uranio sólo. En el caso del ensayo de menor velocidad (Figura 9.6c, izquierda) el pico principal, parece estar formado por dos picos. El valor medio, medido entre este dos picos (8.4 y 15.5), daría un factor de retardo de aproximadamente 12, también mayor al observado para la migración de uranio en condiciones similares de pH ( $R_f = 7.52$ ). También se observa que la recuperación del uranio en presencia de coloides de bentonita aproximadamente un 10% con respecto a la del uranio sólo una vez se han eluido 80 volúmenes de poro (Figura 9.6b y Figura 9.6c, derecha).

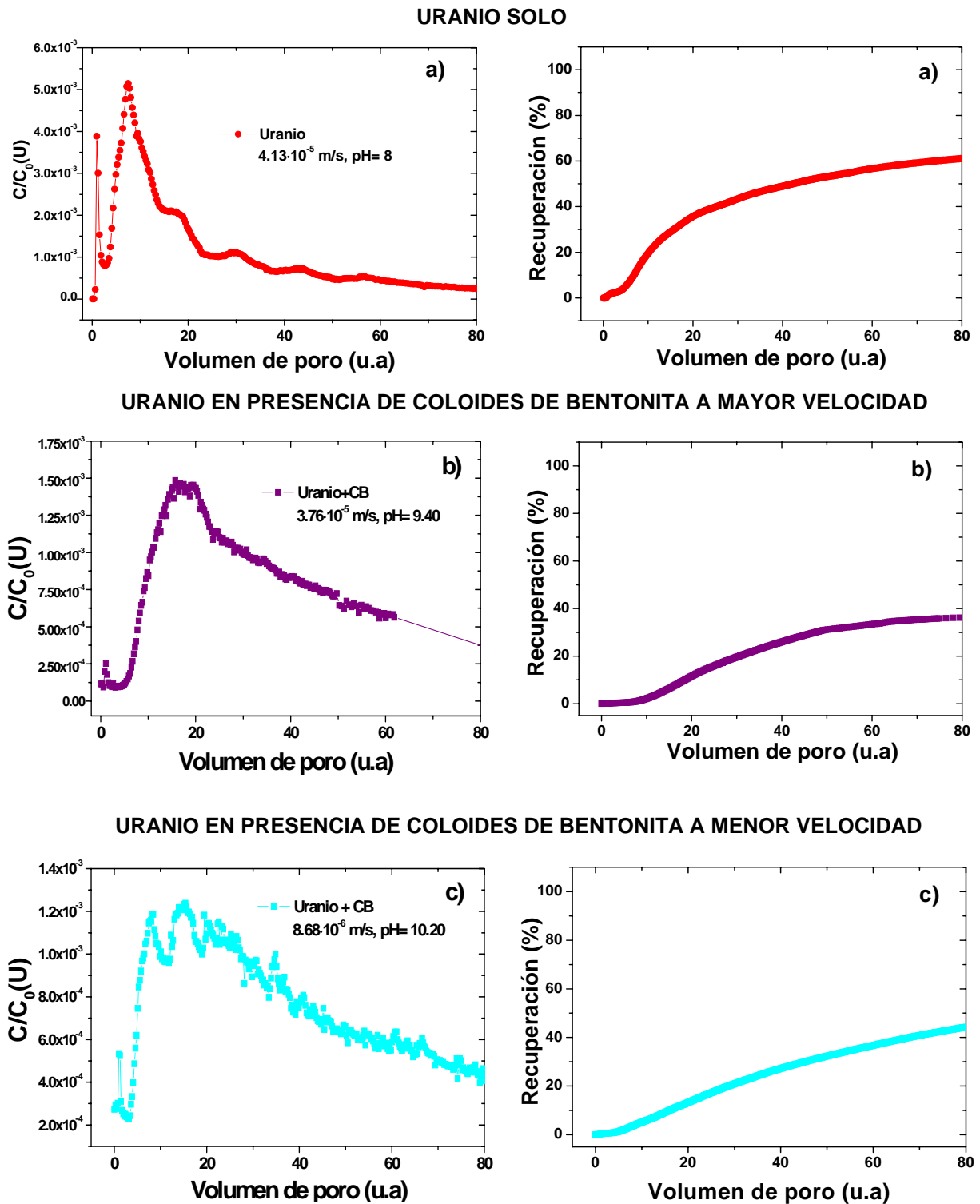


Figura 9.6. Curva de elución (izquierda) y recuperación (derecha) del uranio: (a) uranio sólo y en presencia de coloides de bentonita a una velocidad de agua de (b)  $3.76 \cdot 10^{-5}$  y (c)  $8.68 \cdot 10^{-6}$  m/s.

Consecuentemente, el aumento del factor de retardo del uranio corresponde a un incremento en los coeficientes de distribución superficial  $K_a$  (0.23 – 0.36 cm) (Tabla 9.4) con respecto a los estimados en el uranio en ausencia de coloides de bentonita (0.15 – 0.19 cm) (Tabla 9.1).

Ambas curvas de elución de uranio en presencia de coloides de bentonita tienen un pico pequeño en una posición cercana a la del trazador conservativo y que depende de una fracción de uranio asociada a coloides. No se puede afirmar con seguridad que este uranio esté asociado a los coloides de bentonita, ya que se ha visto que también el uranio solo puede formar radiocoloides a este pH (Figuras 9.1).

La recuperación del uranio después de este pico es aproximadamente 0.23 y 0.53 % del uranio total inyectado para los ensayos CM1 y CM2 respectivamente (Tabla 9.4). La cantidad de uranio recuperada en el primer pico en el caso de uranio sólo a pH=9.80 fue de 0.33 % (ensayo M1, Tabla 9.1), lo que indica el transporte de uranio sin retardo no se sufre un incremento cuantitativo significativo en presencia de coloides de bentonita.

Este hecho se puede analizar con más detalle ya que en estos ensayos junto con la actividad del radionucleido, se ha medido en las mismas muestras la concentración de los coloides de bentonita. La presencia de coloides de uranio sería menor de  $3.1 \cdot 10^{-4}$  mg/L, una cantidad difícilmente medible por PCS dado el límite de detección del equipo (1 mg/L).

En la Figura 9.7 se muestran las curvas de elución del uranio (izquierda) en presencia de coloides de bentonita y de los coloides de bentonita (derecha) a los dos flujos utilizados ((a),  $3.76 \cdot 10^{-5}$  m/s y (b)  $8.68 \cdot 10^{-6}$ )), ampliada en los primeros 10.5 volúmenes de poro. Las curvas de de elución de los coloides de bentonita se midieron por PCS, paralelamente a la concentración del RN. Las figuras insertadas en las curvas de elución de los coloides muestran las curvas de recuperación de los coloides de bentonita.

En ambos ensayos, se observa que la posición del primer pico de la curva de elución del uranio en presencia de coloides de bentonita se encuentra prácticamente en la misma posición del pico de la curva de elución de los coloides de bentonita. Considerando la cantidad de coloides de bentonita recuperados en los ensayos a mayor y menor flujo (53 y 35 %) y el porcentaje de adsorción de uranio inicialmente adsorbido en los coloides a este pH (10-29 %, Tabla 9.3), el uranio recuperado con los coloides, después de 10 unidades de volumen de poro, cuando la recuperación de los coloides de bentonita se mantiene estable, debería ser estar en el rango de 3 -14 %.

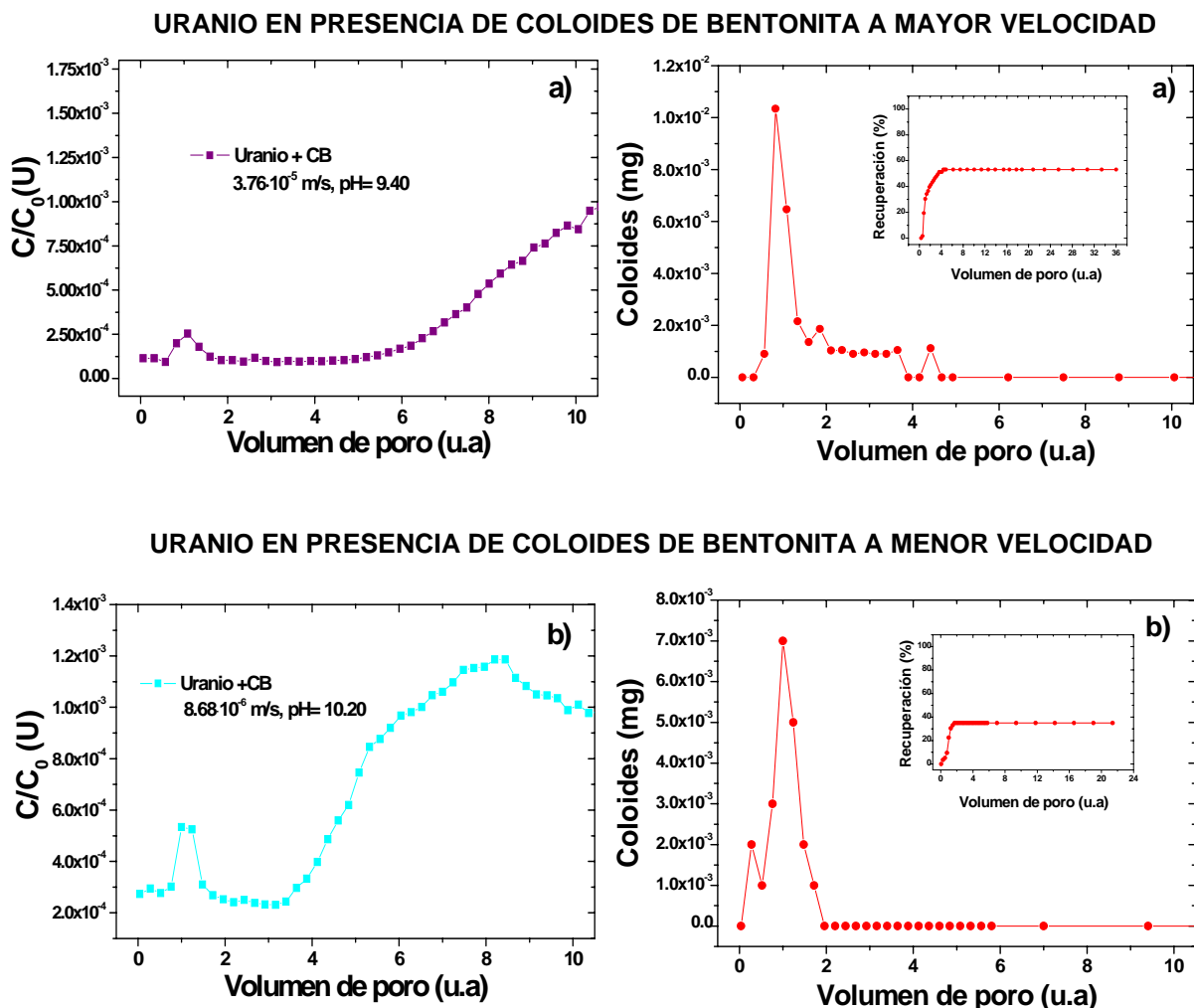


Figura 9.7. Curva de elución del uranio, ampliada en los primeros 10.5 volúmenes de poro y de los coloides de bentonita, a velocidades de a) y b)  $3.76 \cdot 10^{-5}$  m/s; c) y d)  $8.68 \cdot 10^{-6}$  m/s.

Sin embargo, como ya hemos mencionado, después de este primer pico sólo se recupera el 0.23 % y 0.53 % del uranio inyectado, respectivamente. Esto indica claramente que durante el transporte del radionucleido existen procesos de adsorción / desorción que afectan tanto a los coloides de bentonita como a la superficie de la roca.

En el estudio de la migración del uranio en presencia de coloides de bentonita realizado en la columna C2 a una velocidad de agua de  $7.40 \cdot 10^{-6}$  m/s (ensayo CM3, Tabla 9.4), se observó un comportamiento totalmente similar al presentado para los ensayos realizados en la columna C5

También en el ensayo de la columna C2 se observó la presencia de un primer pico ( $R_f = 0.50$ ) y aumento del factor de retardo respecto al uranio en ausencia de coloides de bentonita ( $R_f = 10 - 12$ ), tal como se puede observar en los resultados presentados en la Tabla 9.4.

Estos resultados indican claramente que la fracción móvil de coloides no afecta significativamente al transporte de uranio; por otro lado, la cantidad de coloides retenidos en la fractura, parece modificar las propiedades de sorción de la superficie de granito, aumentando así el retardo en la fractura, de acuerdo con los mayores factores de retardos observados.

#### **9.4.2. Migración del cesio en presencia de coloides de bentonita.**

En la Figura 9.8 se muestra (a) las curva de elución y (b) la recuperación del cesio solo (arriba) y en presencia de coloides de bentonita (abajo), obtenidas en la columna C5 a una velocidad de agua de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-5}$  m/s. Este ensayo corresponde al CM 4 en la Tabla 9.4.

Se observa que la curva del cesio en presencia de coloides de bentonita es diferente a la del cesio como soluto. En el caso del cesio sólo, se puede observar solo un pico, con un factor de retardo de aproximadamente 200.

En presencia de coloides de bentonita, se ve un primer pico en una posición parecida a la del trazador conservativo, lo que indica que existe una fracción de cesio que se mueve sin retardo en la columna. El pico principal, de forma similar a lo observado en la Figura 9.6, izquierda(c) para el uranio, parece estar formado por dos picos diferentes. El valor medio, medido entre estos dos picos (239 y 374 u.a), daría un factor de retardo de aproximadamente 300, el cual es superior al medido para el cesio solo y a través del cual se obtiene un coeficiente de distribución superficial (Ec. 2.12) de 7.49 cm. También, la recuperación del cesio en presencia de los coloides de bentonita es un poco menor (43%) con respecto a la observada para el cesio sólo (48%).

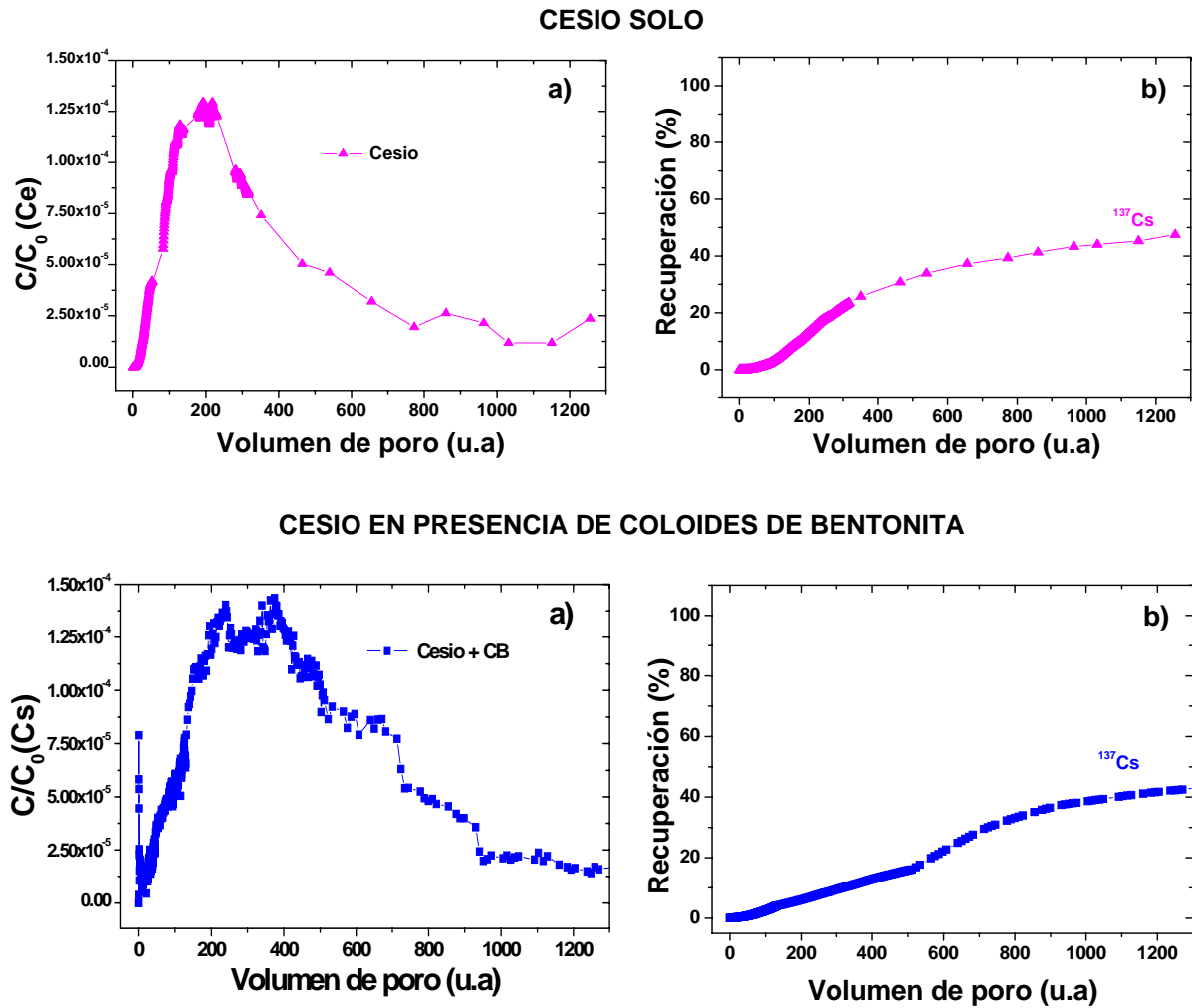


Figura 9.8. Curva de a) elución y b) recuperación del cesio como soluto (arriba) y en presencia de coloides de bentonita (abajo) a una velocidad de agua de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-5}$  m/s.

En la Figura 9.9 se muestra la curva (a) de elución del cesio obtenida a un flujo de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-5}$  m/s, en presencia de coloides de bentonita, ampliada en los primeros 10.5 volúmenes de poro y (b) la curva de elución de los coloides de bentonita medida por PCS en las mismas muestras. La figura insertada en la Figura 9.9b muestra la curva de recuperación de los coloides de bentonita en el ensayo.

Se observa claramente que la posición del primer pico de la curva de elución del cesio en presencia de coloides de bentonita se encuentra en la misma posición que el pico de la curva de coloides de bentonita.



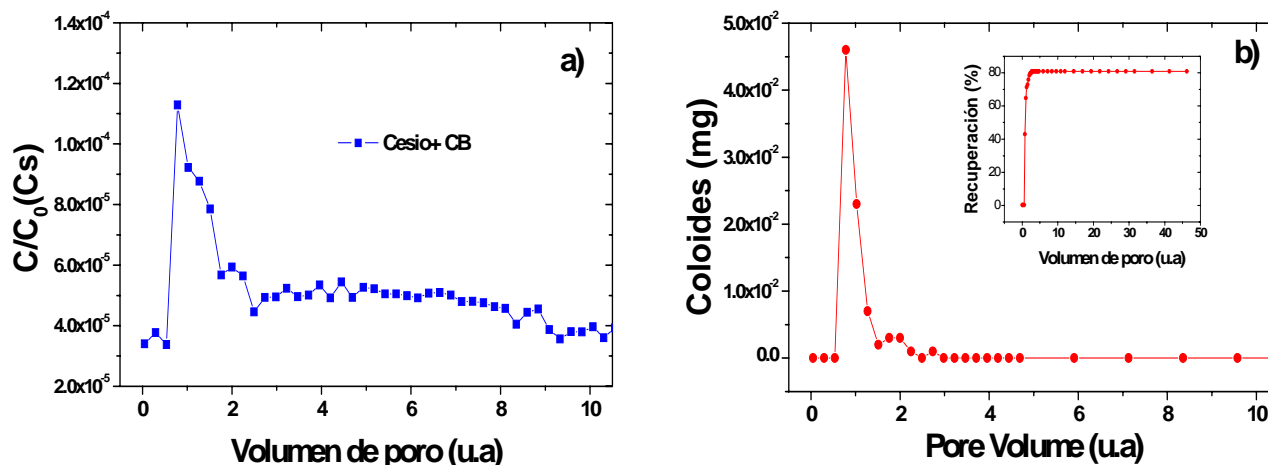


Figura 9.9. Curva de elución (a) del cesio, ampliada en los primeros 10.5 volúmenes de poro y (b) de los coloides de bentonita a una velocidad de agua de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-5}$  m/s en la columna C6.

El cesio sólo no forma radiocoloides así que, definitivamente, la presencia de una fracción de cesio que se mueve en la fractura sin retardo se debe a la presencia de los coloides de bentonita.

La cantidad de coloides inyectados corresponde a 0.11 mg (Tabla 5.7) y cantidad recuperada en este ensayo es de 0.09 mg (81%, Figura 9.9b, insertada). Dado el alto porcentaje de adsorción que presenta el cesio en los coloides de bentonita (80 %, Tabla 9.3), la actividad de cesio recuperada después de este primer pico de coloides debería corresponder aproximadamente a un 65 % de la actividad de cesio inyectada. Sin embargo, sólo se observa una recuperación entorno al 0.25 %. Así, tal como se había observado para el uranio, también en el caso del cesio, la fracción móvil de coloides (en este flujo con una recuperación superior al 80%) influye de forma menor en la migración del radionucleido.

Parece claro que el cesio inicialmente adsorbido casi totalmente en los coloides de bentonita sufra procesos de desorción y re-adsorción en las paredes de la fractura, donde se está reteniendo una parte de los coloides de bentonita inyectados (20 %). Estos coloides de bentonita que se retienen en la fractura además incrementan ligeramente el retardo del cesio.

### 9.4.3. Migración del estroncio en presencia de coloides de bentonita.

En la Figura 9.10 se muestra (a) la curva de elución y (b) la recuperación del estroncio como soluto (arriba) y en presencia de coloides de bentonita (abajo) en la columna C2 a una velocidad de agua de aproximadamente  $7 \cdot 10^{-6}$  m/s. Este ensayo corresponde al CM5, de la Tabla 9.4.

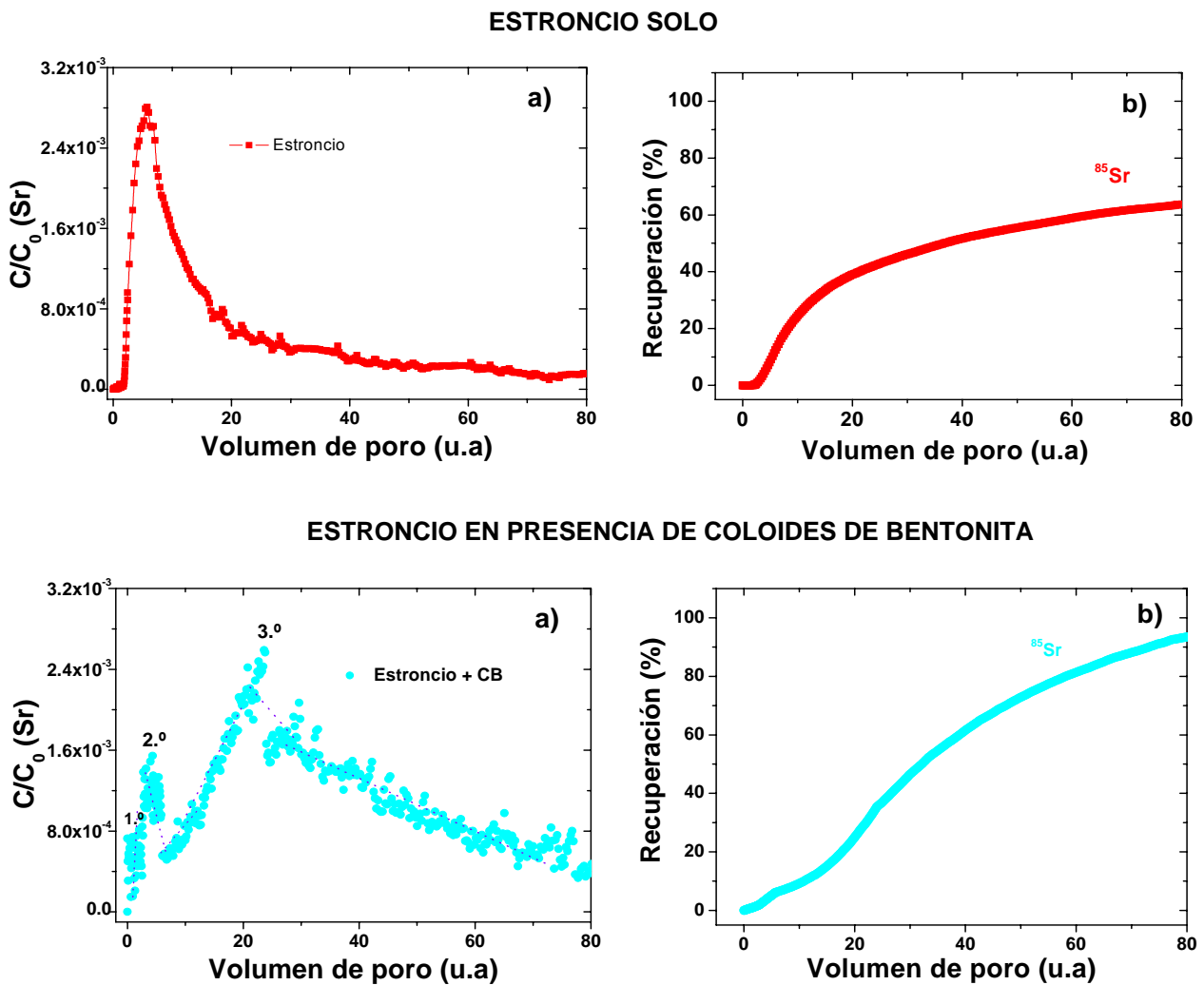


Figura 9. 10. Curva de elución del estroncio en presencia de coloides de bentonita a una velocidad de  $7.8 \cdot 10^{-6}$  m/s en la columna C2. Se incluye la curva de elución del estroncio como soluto para su comparación. Los números identifican los tres picos de la curva.

Comparando las dos figuras se observa que la elución del estroncio en presencia de coloides de bentonita es diferente en presencia de coloides de bentonita.

Sin coloides de bentonita, se ve solo un pico que presenta un factor de retardo de 6 (Figura 9.10a, arriba). Sin embargo, en presencia de los coloides de bentonita, se observan tres picos bien definidos que podrían indicar tres contribuciones diferentes a la migración del elemento.

El primer pico aparece aproximadamente a volumen de poro igual a 1 cuya existencia debe estar relacionada con el estroncio adsorbido en los coloides de bentonita, que se mueven sin retardo, ya que tampoco el estroncio forma radiocoloides en estas condiciones experimentales.

La fracción de estroncio que se recupera después de este primer pico es aproximadamente el 1.7 % de la actividad inicial inyectada (Tabla 9.3). Un segundo pico, presenta un factor de retardo similar al estroncio como soluto,  $R_f \sim 6$ ; esto podría indicar que parte del estroncio se transporta como soluto interaccionando con la superficie de granito. La recuperación del estroncio después de este pico es aproximadamente un 8% de la actividad inicial inyectada.

Finalmente el tercer pico, mucho más pronunciado, presenta un valor de retardo bastante mayor, correspondiente a  $R_f \sim 20$  y  $K_a = 0.53$  cm (Tabla 9.4).

La recuperación total del estroncio en ambos ensayos con y sin coloides después de 80 volúmenes de poro fue aproximadamente de 63 y 92 % respectivamente (Tabla 9.3).

En este ensayo no se pudo medir directamente la elución de los coloides de bentonita, pero considerando el conjunto de los ensayos de transporte de coloides de bentonita mostrados en el Capítulo 7, indican que a esta velocidad del agua ( $7.1 \cdot 10^{-6}$  m/s) la recuperación de los coloides era de un 30 - 40 % (Figura 7.20).

Considerando la fracción móvil y la cantidad de estroncio que debería estar adsorbida en ella según los datos de adsorción (Tabla 9.3), después del primer pico, asociado a los coloides de bentonita, se deberían recuperar aproximadamente 29 - 38 % del estroncio inyectado. Sin embargo, solo se recupera un 1.70 %. Esto significa que también en el caso del estroncio la adsorción en los coloides de bentonita es reversible.

Por otra parte, la fracción de coloides que se retiene en la superficie del granito modifica las propiedades de sorción de la superficie de la fractura y produce un ligero aumento del retardo en el transporte.

## 9.5. Discusión.

El efecto de la presencia de coloides de bentonita en el transporte de tres radionucleidos distintos en una fractura de granito ha sido analizado y los resultados han mostrados características similares en los tres casos.

En todos los ensayos de transporte en presencia de coloides de bentonita, se ha observado que una pequeña cantidad de radionucleido se puede mover sin retardo, por medio de un transporte *facilitado* por la presencia de los coloides. Este hecho, es el que más podría preocupar en el caso de un AGP, por esta razón es importante valorar cuantitativamente esta contribución.

En el caso del uranio se ha visto también un transporte “facilitado por los coloides” en ausencia de los coloides de bentonita, debido a que se han utilizado concentraciones del actínido superiores a su límite de solubilidad y que han producido la precipitación del mismo en forma coloidal. Es importante señalar que este proceso podría darse en las condiciones naturales y que también habría que considerar.

En los ensayos realizados se ha visto que la fracción de radionucleidos asociada a los coloides móviles en la fractura corresponde como máximo a un 0.5 %, un 0.15 % y un 1.7 % de la actividad inyectadas de uranio, cesio y estroncio, respectivamente. Conociendo los porcentajes de adsorción de los tres elementos en los coloides de bentonita (Tabla 9.3) y la cantidad de coloides retenidos en la fractura (Tabla 7.3), se deduce que la fracción de radionucleidos asociados a los coloides móviles es pequeña y mucho menor que la esperada.

Este resultado es muy relevante e indica claramente que, durante la migración en la fractura, los radionucleidos se desorben de los coloides de bentonita. Aunque los coeficientes de distribución del uranio, cesio y estroncio en los coloides de bentonita son altos (Tabla 9.4), los procesos de desorción, hacen que la fracción móvil de los coloides no juegue un papel muy importante en las condiciones de nuestros ensayos.

Es importante matizar que, si debemos valorar los efectos a largo plazo, los efectos cinéticos podrían ser importantes: la cantidad de radionucleido adsorbido de forma irreversible en los coloides, podría aumentar al aumentar el tiempo de contacto, como se ha observado en trabajos previos en el caso del cesio (Missana *et al.*, 2004).

Sin embargo, aumentando el tiempo de residencia en la fractura los coloides sufrirían más retención, tal como se ha demostrado claramente en el Capítulo 7, así que probablemente la fracción móvil de coloides de bentonita sería bastante más pequeña.

Es interesante remarcar que la metodología adoptada en este trabajo para los ensayos dinámicos en presencias de coloides, donde se han medido tanto la actividad del radionucleidos cómo la concentración de coloides de bentonita en las mismas muestras, ha sido muy útil para evidenciar de forma clara la reversibilidad del proceso de adsorción y cuantificar su efecto; esto se puede considerar un logro importante con respecto a ensayos anteriores.

Otro aspecto a señalar también es que en todos los ensayos de transporte de los radionucleidos en presencia de los coloides de bentonita se ha observado que el pico principal de las curva de elución presenta un retardo mayor con respecto al observado en el caso de los radionucleidos solos. El factor de retardo de un elemento conservativo en una fractura depende del coeficiente de adsorción superficial ( $K_a$ ), según la ecuación (Ec. 2.12), con lo que un factor de retardo mayor corresponde a la interacción del radionucleidos con una superficie con más capacidad de adsorción.

Los resultados del Capítulo 7 demostraron que, a los flujos utilizados en estos ensayos, una fracción no despreciable de coloides de bentonita se queda retenida en la fractura. La bentonita tiene una capacidad de adsorción de los tres radionucleidos más elevada que el granito así que es de esperarse que los coloides adheridos a las paredes de la fracturas modifiquen (aumentando) su capacidad de adsorción. De hecho, el  $K_a$  estimado, en presencia de los coloides de bentonita, tienen un valor de casi el doble para el uranio y el cesio y casi tres veces para el estroncio en comparación con los valores de  $K_a$  determinados para los elementos como solutos.

En el Capítulo 7, también se observó como los coloides retenidos no forman una capa continua de bentonita en la superficie del granito, sino que se distribuyen de forma heterogénea, así que se espera que la capacidad de adsorción de la superficie sea mayor que la del granito solo (como se observa claramente) y menor que la de la bentonita sola.

En el caso del ensayo con estroncio, en presencia de coloides de bentonita, se veían claramente 3 picos, el primero asociado con los coloides móviles ( $R_f \sim 1$ ) y los otros dos asociados con dos distintos tipos de adsorción en la superficie de la fractura: uno con  $R_f \sim 6$  (muy similar al visto en el ensayo con el radionucleido sólo), que podría corresponder al estroncio retardado por la superficie del granito “limpio” y el con  $R_f \sim 20$  que podría corresponder a la interacción del estroncio con la superficie del granito donde se han depositado los coloides de bentonita.

Aunque no es tan evidente como en el caso del estroncio, también en el caso del uranio (CM2) y del cesio, se puede suponer la existencia de estos tres picos ( $R_f = 1$ ;

8.40 y 15.5 y  $R_f = 0.80$ ; 239 y 374, para el uranio (CM2) y cesio respectivamente) que se podrían interpretar de la misma forma.

## 9.6. Resumen y Conclusiones del Capítulo.

En este estudio se ha analizado la migración del uranio, cesio y estroncio en fracturas de granito y el efecto de los coloides de bentonita sobre su migración. Las condiciones químicas adoptadas favorecen en principio la estabilidad y la movilidad de los coloides y para que el estudio sea representativo de un AGP, se han utilizado flujos de agua de  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  m/s. Las condiciones hidrodinámicas del sistema, de las que dependen los tiempos de residencia en la fractura, son básicas en la movilidad de los coloides y de ellas también dependerá la movilidad de los radionucleidos adsorbidos en dichos coloides.

En todos los ensayos en presencia de coloides se ha apreciado una pequeña fracción de los radionucleidos moviéndose sin retardo, pero esta fracción es siempre menor a la adsorbida inicialmente en los coloides de bentonita y que son eluidos de la columna sin sufrir retención. Esto demuestra que la adsorción de los radionucleidos sobre los coloides de bentonita es reversible.

Por otra parte, los coloides de bentonita depositados heterogéneamente en la superficie de las fracturas de granito, aumentan sus propiedades de adsorción. Esto se deduce del hecho que en presencia de los coloides de bentonita el pico de elución principal de los tres radionucleidos presenta un mayor factor de retardo.

En definitiva, se observa que los coloides de bentonita retenidos en la fractura afectan más al transporte del uranio, cesio y estroncio, que la fracción móvil, siendo este un resultado bastante importante a considerar en el contexto de un AGP.

## 9.7. Bibliografía.

- André, M., Malmström, M.E., Neretnieks, I., 2009. Specific surface area determinations on intact drillcores and evaluation of extrapolation methods for rock matrix surfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*. 110, 1-8.
- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., Nitsche, H., 1998. Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chemical Geology*. 151, 129-141.
- Baik, M.H., Hyun, S.P., Hahn, P.S., 2003. Surface and bulk sorption of uranium (IV) onto granite rock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 256, 11-18.
- Başçetin, E., Atun, G., 2010. Adsorptive Removal of Strontium by Binary Mineral Mixtures of

- Montmorillonite and Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55, 783-788.
- Başçetin, E., Atun, G., 2006. Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of montmorillonite and kaolinite. *Applied Radiation and Isotopes*. 64, 957-964.
- Catalano, J.G., Brown, G.E., Jr., 2005. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69, 2995-3005.
- Grenthe I, J., Fuger, R.J.M., Konings, R.J., Lemire, A.B., Muller, C., Nguyen-Trung, Wanner, H., 1992. *Chemical Thermodynamics Series, Vol. 1: Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier Science, Oxford, Reino Unido.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Rossberg, A., Ulrich, K.U., 2009. A surface structural model for ferrihydrite II: Adsorption of uranyl and carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73, 4437-4451.
- Khan, S.A., 2003. Sorption of the long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 258, 3-6.
- Lee, S.Y., Baik, M.H., Lee, Y.J., Lee, Y.B., 2009. Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science*. 46, 255-259.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D., 1995. The Influence of Uranyl Hydrolysis and Multiple Site-Binding Reactions on Adsorption of U(VI) to Montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*. 43, 586-598.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science*. 26, 137-150.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32, 559-567.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2008. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth*. 33, 56-162.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutierrez, M., Albarran, N., López, T., 2009. Experimental study and modelling of uranium(VI) sorption onto a Spanish smectite. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1124 N° 1124-Q07-05.R1*. MRS, Warrendale, PA, USA. ISBN 978-1-60511-096-7.
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. adsorption of <sup>137</sup>cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of cs, k and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*. 45, 251-260.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G., 2000. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64, 2431-2438.
- Vandergraaf, T.T., Drew, D.J., Masuda, S., 1996. Radionuclide migration experiments in a natural fracture in a quarried block of granite. *Journal of Contaminant Hydrology*. 21, 153-164.

- Vandergraaf, T.T., Drew, D.J., Archambault, D., Ticknor, K. V., 1997. Transport of radionuclides in natural fractures: some aspects of laboratory migration experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*. 26, 83-95.
- Wels, C., Smith, L., Vandergraaf, T.T., 1996. Influence of specific surface area on transport of sorbing solutes in fractures: An experimental analysis. *Water Resources. Research*. 32, 1943-1954.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs<sup>+</sup> to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 66, 193-211.



# Capítulo 10

---

## Conclusiones

El objetivo de este trabajo de investigación ha sido analizar la influencia de los coloides de bentonita en la migración de radionucleidos en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos emplazado en una roca cristalina.

Se han llevado a cabo ensayos con metodologías novedades para estudiar la generación de coloides desde una fuente de bentonita compactada y confinada como la que existiría en un AGP. Además, se ha valorado la generación de coloides de bentonita en la galería FEBEX en el GTS (Suiza) donde está instalado el único ensayo a escala real que simula un AGP en granito.

Finalmente, se ha estudiado el transporte de los coloides de bentonita, así como de sistemas coloidales modelo, en fracturas de granito y se han valorado los efectos de la presencia de los coloides de bentonita en la migración del uranio, cesio y estroncio.

Las principales conclusiones que se derivan de este estudio se resumen a continuación.

- 1. Se han establecido las condiciones que más afectan a la generación de coloides desde una bentonita compactada y confinada, como la existente en un AGP.** Aparte de la densidad de compactación, las condiciones químicas del sistema son las que más relevancia tienen en la generación de coloides, en particular:

- El complejo de cambio de la arcilla: una arcilla homoiónica en calcio no produce coloides en cantidades apreciables, sin embargo un 25 % de sodio en el complejo de cambio, cómo el que existe en la arcilla FEBEX natural, es suficiente para favorecer la formación de coloides de bentonita.
- La química del electrolito: todos los ensayos se han hecho en condiciones de fuerza iónica baja ( $I \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) para favorecer la estabilidad de los coloides generados. De todas formas, se ha observado que pequeñas cantidades de calcio en el electrolito de contacto tienden a inhibir la formación de coloides.
- Procesos de intercambio iónico: en los sistemas naturales los procesos de intercambio iónico, regulados por la bentonita, deben ser tomados en cuenta para el análisis final de los resultados. Se ha observado claramente en todos los ensayos, que el calcio presente en las soluciones acuosas se adsorbe en la bentonita. En el caso de un AGP, donde hay que considerar escalas de tiempo largas, una entrada continua de agua con calcio podría llegar a saturar en calcio la bentonita superficial y por tanto modificar la generación de coloides.

Sin embargo, en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio (flujos de aproximadamente  $10^{-7}$  y  $10^{-5} \text{ m/s}$  y duración del ensayo de 5-6 meses)

- La presencia de flujo en la superficie de la arcilla no ha contribuido de forma importante a los procesos de erosión. En las mismas condiciones hidrodinámicas y de fuerza iónica se sigue observando una mayor generación de coloides de bentonita en ausencia de calcio.

**2. Se han aportado, por primera vez, datos experimentales cuantitativos para valorar la generación de coloides de bentonita en un AGP, en distintos escenarios. Se puede concluir que:**

- La generación de coloides depende de la superficie expuesta a la hidratación / extrusión. Hay que matizar que la dimensión de los poros a través de los cuales se hidrata la arcilla debe ser suficientemente grande para que los coloides puedan movilizarse. En el caso de estudio, a pesar de que toda la superficie del granito aporte agua, las vías de extrusión estarán

limitadas a las fracturas o micro-fracturas existentes y a defectos en la roca de tamaño superior al tamaño de los coloides.

- En condiciones estáticas: la cantidad máxima de coloides generada por la bentonita FEBEX (a  $1.65 \text{ g/cm}^3$ ) fue de  $7 \text{ g/cm}^2$ . Esta cantidad máxima se ha obtenido en ausencia de calcio en el electrolito de contacto ( $I = 10^{-3} \text{ M}$ ). En las aguas naturales de Grimsel la cantidad de coloides generados fue de aproximadamente  $5 \text{ mg/cm}^2$ , un 30% menor a la máxima observada en las mismas condiciones de fuerza iónica.
- En condiciones dinámicas se han podido determinar tasas de generación medias para la bentonita FEBEX a la velocidad de agua de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ , que dependían principalmente del electrolito de contacto. Con el electrolito NaCl, la tasa de generación fue de  $0.14 \text{ mg/día}$ , para el electrolito Mixto fue de  $0.06 \text{ mg/día}$  y para el electrolito  $\text{CaCl}_2$  fue de  $0.03 \text{ mg/día}$  o inferior. No se observaron variaciones significativas en la tasa de generación, aumentando el flujo aproximadamente 30 veces. Tampoco se observaron variaciones significativas en la distribución de tamaño.

**3. Estos datos cuantitativos han permitido hacer un primer análisis de los datos experimentales sobre generación de coloides de bentonita obtenidos *in-situ* en el laboratorio subterráneo de Grimsel (Suiza).**

- En el ensayo *in-situ*, a pesar de las dificultades encontradas para aislar la contribución de los coloides de bentonita de los artefactos producidos por la reciente excavación, se ha conseguido deducir que la concentración de coloides de bentonita a unos 30 cm de la superficie de la arcilla, después de 13 años, no es superior a 1 ppm. Considerando los datos de laboratorio y cálculos conservativos, se pudo concluir que este resultado es lógico.

**4. Los datos de laboratorio han permitido estimar la máxima cantidad de arcilla que se podría erosionar en las condiciones actuales del ensayo *in-situ* de Grimsel, dato muy significativo para la evaluación de un AGP.**

- En el entorno del ensayo *in-situ* las condiciones de transporte serían predominantemente difusivas. Basándose en estimaciones muy conservativas, la cantidad de arcilla erosionada, en estas condiciones, no representaría ningún problema para la funcionalidad a largo plazo de la barrera de bentonita.

**5. En todos los ensayos de transporte de coloides, realizados en este estudio se ha observado que existe siempre una fracción que se mueve a la misma velocidad del agua (sin retardo) o aún más rápido. Sin embargo, a pesar de las condiciones electrostáticamente no favorables para la retención, existen parámetros que limitan la movilidad real de los coloides.**

- El parámetro más relevante es, sin duda, la velocidad del agua en la fractura, y consecuentemente el tiempo de residencia en la misma. Al aumentar los tiempos de residencia en la fractura, la cantidad de coloides que se recupera disminuye, independientemente del tipo de coloide y de las condiciones químicas. Esto es relevante en el contexto de un AGP ya que en su entorno las velocidades de agua en las fracturas serían aún más bajas que las utilizadas en este estudio.

**6. El comportamiento de los coloides de bentonita no es del todo comparable con el de los coloides modelo.**

- Los coloides de bentonita se recuperan totalmente a velocidades de agua en la fractura superiores a aproximadamente  $1 \cdot 10^{-5}$  m/s, pero su recuperación disminuye drásticamente a velocidades inferiores. A la velocidad más pequeña utilizada en este estudio ( $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  m/s) la recuperación fue de aproximadamente un 30 %. Cualitativamente, el comportamiento de los coloides de oro y de látex es parecido pero, debido a su morfología, se recuperan más los coloides de bentonita, a las mismas velocidades, que las otras partículas, cuyo comportamiento además tiene sensibles variaciones en función, por ejemplo, del tamaño elegido.

**7. El transporte en fractura de los tres radionucleidos seleccionados (uranio, cesio y estroncio), en presencia de los coloides de bentonita, presenta características similares.**

- Sin coloides, la curva de elución del radionucleido sólo presenta un pico. En presencia de coloides, se observan por lo menos dos picos que indican diferentes contribuciones al transporte del radionucleido.
- En todos los ensayos de transporte se observa una fracción de radionucleido que se mueve sin retardo en la fractura, facilitado exclusivamente por la existencia de coloides móviles en la fractura.

- La fracción de radionucleido móvil sin retardo es siempre inferior a la esperada según la cantidad inicial de radionucleido adsorbido y la cantidad de coloides móviles en el sistema. Esto indica la reversibilidad de la adsorción de los radionucleidos en los coloides de bentonita.
- En presencia de coloides de bentonita, el pico principal de las curvas de elución presenta un factor de retardo mayor, en comparación con el observado para sólo el elemento. Esto indica que los coloides de bentonita retenidos en la superficie de la fractura aumentan su capacidad de adsorción.
- Los últimos dos puntos permiten afirmar que, en las condiciones experimentales analizadas, los coloides retenidos en la fracturas afectan más que los móviles al transporte de los radionucleidos.

**8. La adsorción de uranio, cesio y estroncio en los coloides de bentonita es reversible.**

- La metodología de ensayos dinámicos adoptada en este estudio, en la que se ha medido de forma paralela la concentración de los coloides y la actividad del radionucleido ha representado un avance con respecto a ensayos anteriores y ha permitido demostrar que la adsorción de los tres radionucleidos en los coloides de bentonita es reversible. Sería interesante evaluar con más detalle los aspectos cinéticos relacionados con la (ir)reversibilidad de la adsorción.